JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON

O. WALLACH, TH. ZINCKE,
R. WILLSTÄTTER UND H. WIELAND.

BAND 459.

MIT 4 FIGUREN IM TEXT.

1927

VERLAG CHEMIE, G. m. b. H., BERLIN
Printed in Germany

Digitized by Google

Alle Rechte, insbesondere das
der Übersetzung, vorbehalten.

Copyright by Verlag Chemie,
G. m. b. H., Berlin 1927.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Digitized by Google

Inhalt des 459. Bandes.

Seite

Otto Diels, Willy Gädke und Paul Körding, Über die Dehydrierung des Cholesterins. (III. Mitteilung.) 1

Erik Hägglund und F. W. Klingstedt, Zur Charakterisierung von Cellulosepräparaten mittels der Drehwertsmethode. (Mit 1 Figur im Text) 26

Otto Dimroth und Walter Michaelis, Intramolekulare Umlagerung der 5-Amino-1, 2, 3-triazole 39

Wilhelm Manchot, Über einwertiges Eisen. Herrn H. Reihlen zur Erwiderung 47

Hans Fischer und Georg Stangler, Synthese des Mesoporphyrins, Mesohämins und über die Konstitution des Hämins. (Mit 1 Figur im Text.) 53

C. Weygand, Beiträge zum Konstitutionsproblem der Keto-enole aus 1,3-Diketonen. (Bearbeitet mit E. Bauer, H. Günther u. W. Heynemann) 99

C. Weygand und E. Bauer, Über die Reaktion des Hydroxylamins mit Enoläthern und Acetylenketonen und über eine neue konstitutiv eindeutige Isoxazolsynthese. (Z. T. bearbeitet von W. Heynemann) 123

S. Nametkin und Lydia Brüssoff, Über die Struktur des Methyl-isoborneols aus α-Methyl-camphen, sowie des β-Methyl-camphenilons und ihrer Derivate 144

H. Rupe, Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen XIX. Optisch aktive Myrtenylderivate von Alwin Héritier. Mit 1 Figur im Text 171

H. Rupe, Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen. XX. Der Einfluß der dreifachen Bindung von Eduard Kambli. Mit 1 Figur im Text 195

Ludwig Orthner, Der Verlauf der Pinakolinumlagerung bei N-Ringpinakonen 217

Digitized by Google

Seite

Clemens Schöpf und Karl Heuck, Die Konstitution der Usninsäure 233

Julius v. Braun, Otto Bayer und Louis Frederick Fieser, Katalytische Hydrierungen unter Druck bei Gegenwart von Nickelsalzen. XII. Alkylierte Anthrachinone 287

Alphabetisches Autorenregister.

Bauer, E., siehe C. Weygand.
Bayer, O., siehe J. v. Braun.
v. Braun, J., O. Bayer und L. F. Fieser 287.
Brüssoff, L., siehe S. Nametkin.
Diels, O., W. Gädke und P. Körding 1.
Dimroth, O., und W. Michaelis 39.
Fieser, L. F., siehe J. v. Braun.
Fischer, H., und G. Stangler 53.
Gädke, W., siehe O. Diels.
Hägglund, E., und F. W. Klingstedt 26.
Heuck, K., siehe C. Schöpf.
Klingstedt, F. W., siehe E. Hägglund.
Körding, P., siehe O. Diels.
Manchot, W. 47.
Michaelis, W., siehe O. Dimroth.
Nametkin, S., und L. Brüssoff 144.
Orthner, L. 217.
Rupe, H. 171, 195.
Schöpf, C., und K. Heuck 233.
Stangler, G., siehe H. Fischer.
Weygand, C. 99.
Weygand, C., und E. Bauer 123.

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN DER CHEMIE

459. Band

Über die Dehydrierung des Cholesterins;

von *Otto Diels*, *Willy Gädke* und *Paul Körding*.

(III. Mitteilung.[1])

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingelaufen am 4. Oktober 1927.)

Bei der Dehydrierung von Cholesterin mit Palladium–Kohle haben O. Diels und W. Gädke[2]) außer anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen die Bildung größerer Mengen von *Chrysen* beobachtet. Da aber die Dehydrierung nur bei höherer Temperatur gelingt, so erschien es nicht ausgeschlossen, daß die Entstehung des Chrysens auf komplizierte und unübersichtliche Pyro-Synthesen zurückzuführen ist.

Gegen diese Annahme spricht allerdings, daß nach Beobachtungen, die wir inzwischen gemacht haben, auch ein von Mauthner und Suida[3]) durch thermische Zersetzung von *Cholesteryl-chlorid* gewonnener Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{28}$[4]) bei der Dehydrierung mit Palladium–Kohle Chrysen liefert.

Nach der Mitteilung von L. Schmidt und M. Zenner[5]), die Sitosterin nach unserer Methode dehydriert und dabei einen der von uns bei der Dehydrierung von Cholesterin

[1]) I. Mitteilung: B. 58, 1231 (1925). — II. Mitteilung: B. 60, 140 (1927).

[2]) B. 60, 144 (1927). [3]) Monatsh. Chem. 17, 42 (1896).

[4]) Wir halten es nicht für ausgeschlossen, daß dieses Produkt in kleiner Menge Kohlenwasserstoffe von höherer Kohlenstoffzahl enthält.

[5]) Monatsh. Chem. 48, 47 (1927).

Digitized by Google

außer Chrysen gewonnenen Kohlenwasserstoffe erhalten haben, ist es höchstwahrscheinlich, daß auch bei diesem Sterin die Dehydrierung mit Palladium–Kohle in ähnlicher Weise verläuft, wie beim Cholesterin. Vielleicht werden die genannten Forscher in den niedriger siedenden Fraktionen ihres Dehydrierungsproduktes auch dem Chrysen begegnen.

Aus diesen Beobachtungen scheint uns der Schluß zu folgen, *daß das Chrysen seine Entstehung nicht einer Pyro-Synthese verdankt, sondern zweifellos aus dem Skelett des Cholesterins* — vielleicht unter Mitwirkung der Seitenketten — *gebildet wird.*

Die nähere Untersuchung der bei der Dehydrierung des Cholesterins oder des Mauthner-Suidaschen Abbauproduktes mit Palladium–Kohle gebildeten niedrig siedenden Kohlenwasserstoffe hat zu neuen Ergebnissen und zu einem klaren Einblick in den Verlauf der Dehydrierung nicht geführt. Mit Sicherheit konnten Methan, Äthan, Propan, Hexan und Iso-oktan neben ungesättigten Kohlenwasserstoffen nachgewiesen werden.

Nach diesen Resultaten schien es uns von großer Bedeutung nach einem Dehydrierungsmittel zu suchen, das *milder und bei tieferer Temperatur* zu wirken vermag und dabei zu Stoffen führt, die sich für die Deutung der Struktur des Cholesterins, vor allem in dem noch nicht völlig aufgeklärten Rest, verwerten lassen.

Zunächst war an die Verwendung von *Schwefel* zu denken, der sich gerade bei Dehydrierungen komplizierter Naturprodukte des öfteren bewährt hat. Allein die unangenehmen Eigenschaften dieses Elements, die einmal in einer häufig zu weit gehenden, bisweilen zur Verkohlung gesteigerten Wirkung, andererseits darin bestehen, daß der Schwefel eine große Neigung besitzt, sich in organischen Verbindungen einzunisten, machen sich beim Cholesterin und seinen Abkömmlingen in einem Maße geltend, daß die Verwendung von Schwefel ausgeschlossen ist.

Außerordentlich günstig sind dagegen die Resultate mit Selen. Dieses Element ist, wie es scheint, bisher für De-

Digitized by Google

hydrierungszwecke niemals benutzt worden, so daß eine systematische Untersuchung seiner Eignung hierfür in die Wege geleitet ist. Nach den bisherigen Ergebnissen darf gesagt werden, *daß sich in sämtlichen studierten Fällen das Selen dem Schwefel überlegen gezeigt hat.* Dies geht nicht bloß daraus hervor, daß in Fällen, in denen Schwefel versagt, Selen zum Ziele führt, sondern vor allem auch daraus, daß die Ausbeuten an mit Selen gewonnenen Dehydrierungsprodukten häufig das Vielfache der unter Verwendung von Schwefel dargestellten beträgt.

Die ersten Dehydrierungsversuche am Cholesterin wurden mit dem bereits erwähnten Mauthner-Suida*schen Produkte* $C_{19}H_{28}$ angestellt. Bald zeigte sich indessen, daß die Verwendung dieses Kohlenwasserstoffes keine Vorteile bietet. Man kann vielmehr — und dieses Verfahrens haben wir uns lange Zeit bedient — als Ausgangsmaterial *Cholesterylchlorid* verwenden, das sich mit Selen *bei einer Temperatur von etwa 240—310°* ebensogut dehydrieren läßt.

Schließlich hat sich herausgestellt, daß sich auch *Cholesterin selbst* von Selen vortrefflich dehydrieren läßt und daß hierbei dieselben Stoffe entstehen, wie aus Cholesterylchlorid.

Das Hauptprodukt der Dehydrierung der genannten Verbindungen mit Selen ist ein ausgezeichnet krystallisierender, *aromatischer Kohlenwasserstoff* $C_{18}H_{16}$ (Schmelzp. 127 bis 128°). Seine Zusammensetzung wurde durch zahlreiche Analysen, durch Molekulargewichtsbestimmungen und durch die Überführung in ein sehr charakteristisches *Pikrat* sichergestellt.

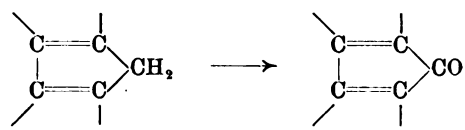
Zu glatten Umsetzungen mit Salpetersäure, Brom oder Chromsäure ist er nicht geneigt. Aber er läßt sich durch Behandlung seiner ätherischen Lösung mit nitrosen Gasen in eine Substanz überführen, die sich mit warmem Pyridin, kochender Ameisensäure oder siedendem Eisessig in eine Verbindung von höchst charakteristischen Eigenschaften verwandelt. Ihrer Zusammensetzung $C_{18}H_{13}O_2N$ nach könnte man versucht sein, sie für einen Nitrokörper zu halten. Dieser müßte aber, falls er auf den Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{16}$ zurückgeht, der Formel $C_{18}H_{15}O_2N$ entsprechen. Da ferner

Digitized by Google

Aussehen und Eigenschaften der Verbindung denen eines Nitrokörpers nicht entsprechen, so gewinnt die Vermutung an Wahrscheinlichkeit, daß es sich um ein Nitroso- oder Isonitroso-keton handelt.[1])

Neben dem Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{16}$ beobachtet man bei der Dehydrierung von Cholesteryl-chlorid oder Cholesterin stets in wesentlich kleinerer Menge das Auftreten eines *zweiten viel schwerer löslichen und wesentlich höher schmelzenden, prachtvoll krystallisierenden, aromatischen Kohlenwasserstoffs* $C_{25}H_{24}$. Er läßt sich zur Di-nitro-Verbindung $C_{25}H_{22}(NO_2)_2$ nitrieren und wird von Chromsäure *glatt* zu einem gefärbten *Keton* $C_{25}H_{22}O$ oxydiert, aus dem man durch Reduktion den Alkohol $C_{25}H_{23}OH$ erhält.

Die glatte Bildung eines Ketons ist insofern bemerkenswert, als im allgemeinen bei der Oxydation höherer, aromatischer Kohlenwasserstoffe Chinone erhalten werden. Eine Ausnahme machen die substituierten Indene, zu denen insbesondere Fluoren und die kondensierten Fluorene gehören. Bei diesen Kohlenwasserstoffen, die auf das Cyclopentadien zurückgehen, läßt sich die „reaktionsfähige" Methylengruppe glatt zu >CO oxydieren:



Auf der Suche nach einer entsprechenden Gruppierung in dem Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{24}$ könnte man zunächst an den nach der allgemeinen Anschauung im Molekül des Cholesterins vorhandenen Fünfring (II) denken.

Allein aus folgenden Beobachtungen ergibt sich, daß nicht er es ist, der für die Ketonbildung in Betracht kommt.

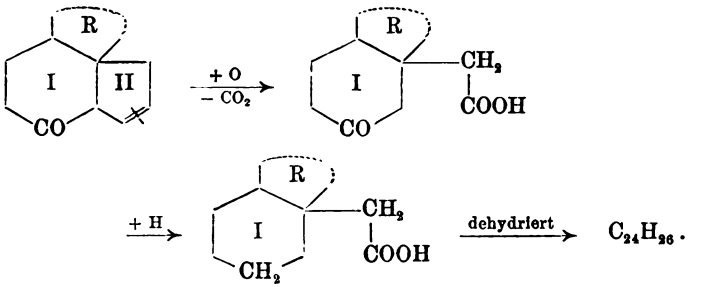
Wir haben die von A. Windaus[2]) durch Oxydation von Cholestenon gewonnene Keto-mono-carbonsäure $C_{26}H_{44}O_3$ nach Clemmensen zur einbasischen Säure $C_{26}H_{46}O_2$ reduziert:

---

[1]) Die sichere Entscheidung ist erst möglich, wenn etwas größere Mengen des Stoffes zur Verfügung stehen.

[2]) B. 39, 2010 (1906).

Digitized by Google



R = Rest des Cholesterins.

Diese Säure, bei der also Fünfring II aufgebrochen ist, gibt bei der Dehydrierung mit Selen einen Kohlenwasserstoff $C_{24}H_{26}$ (Schmelzp. 171°), der in Bezug auf Schwerlöslichkeit, Aussehen und Eigenschaften mit dem obenerwähnten $C_{25}H_{24}$ viel Ähnlichkeit hat. Auch er wird von Salpetersäure zu einem *Dinitrokörper* $C_{24}H_{24}(NO_2)_2$ nitriert und — was in diesem Falle von besonderer Wichtigkeit ist — von Chromsäure zu dem gleichfalls gefärbten *Keton* $C_{24}H_{24}O$ oxydiert.

Da in dem Kohlenwasserstoff $C_{24}H_{26}$ Fünfring II nicht vorhanden ist, so müssen wir wegen der glatten Ketonbildung *einen weiteren Fünfring darin annehmen.* Bei der großen Ähnlichkeit des Kohlenwasserstoffs $C_{25}H_{24}$ mit $C_{24}H_{26}$ wird man auch bei ihm diesen zweiten Fünfring für die Ketonbildung heranziehen müssen.

Hierdurch wird die vor etwa $^3/_4$ Jahren von H. Wieland, O. Schlichting und R. Jacobi[1]) auf Grund von Beobachtungen beim systematischen Abbau der Cholansäure mit Hilfe der Grignard-Verbindungen gezogene Schluß, daß im Cholesterin Ring IV *nicht, wie man bis dahin annahm, ein Sechsring, sondern ein Fünfring ist, aufs neue experimentell bewiesen.*

Die Zusammensetzung der beiden Dehydrierungskohlenwasserstoffe $C_{24}H_{26}$ und $C_{25}H_{24}$ ist auffallend. Sie enthalten beträchtlich weniger Wasserstoff, als man erwarten sollte, wenn nur eine einfache Dehydrierung der Ringe stattgefunden hätte. Legt man die Cholesterinformel von

[1]) H. **161**, 80 (1926).

Digitized by Google

H. Wieland, O. Schlichting und R. Jacobi zugrunde, so müßte z. B. der Kohlenwasserstoff $C_{24}H_{26}$, *der ja offenbar nur die 3 Kohlenstoffatome des Fünfrings II eingebüßt hat, sonst aber den ganzen Rest des Cholesterins enthält*, nach der Formel $C_{24}H_{32}$ zusammengesetzt sein.

Analog liegen die Dinge beim Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{24}$. *Es muß also in diesen beiden Kohlenwasserstoffen noch ein fünfter Ring vorhanden sein.*

Daß dieser von vornherein im Cholesterin enthalten ist, wird durch zahlreiche Beobachtungen so gut wie ausgeschlossen. Man wird sich also damit abzufinden haben, *daß bei der Dehydrierung des Cholesterins und seiner Abkömmlinge u. a. Verbindungen entstehen, in denen sich offenbar durch Zusammenschluß der Seitenketten ein fünfter Ring gebildet hat.*

Für die Bildung dieses neuen Ringes bestehen mehrere Möglichkeiten.

Da Wieland, Schlichting und Jacobi bewiesen haben, daß am Fünfring IV eine Iso-octyl-Gruppe und *benachbart zu dieser* eine Methylengruppe steht, so könnte man zunächst an ein Eingreifen des Iso-octyls in diese Methylengruppe unter Entstehung eines Sechsrings denken. Diese Annahme wird aber dadurch ausgeschlossen, *daß dann keine für die glatte Bildung der gefärbten Ketone erforderliche CH_2-Gruppe am Fünfring IV zur Verfügung stände.*

Auch die zweite Möglichkeit, daß der Octylrest in sich selbst einen Sechsring geschlossen hat, halten wir für unwahrscheinlich, weil man dann sowohl mit der Formulierung der Kohlenwasserstoffe $C_{24}H_{26}$ und $C_{25}H_{24}$ — *unter Berücksichtigung der bei der Dehydrierung unbedingt zu erwartenden Veränderungen am Molekül* — Schwierigkeiten hätte und weil nicht einzusehen wäre, warum ein derartiger Ring unter den Bedingungen der Dehydrierung nicht ebenso leicht herausgespalten werden sollte, wie der Octylrest bei der thermischen Zersetzung von Cholesterin und Cholesterylchlorid.

Viel überzeugender erscheint uns eine dritte Annahme, *nach der sich ein neuer Ring durch Wechselwirkung zwischen Octyl und einer Seitenkette geschlossen hat.* Nach den Aus-

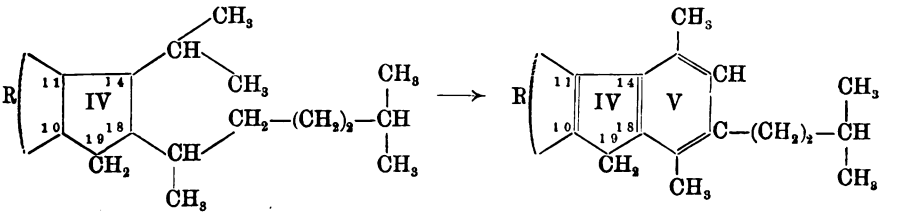
Digitized by Google

einandersetzungen von Wieland, Schlichting und Jacobi sind nach Feststellung eines Fünfrings im Cholesterin und der daran gebundenen Octylgruppe noch 3 Kohlenstoffatome unterzubringen, entweder in Form von 3 Methylen oder einer Methyl- und einer Äthylgruppe oder als Propyl-(bzw. Isopropyl-)Gruppe. Sind 3 Methylgruppen vorhanden, so müssen zwei davon an den tertiären Kohlenstoffatomen 10 und 11[1]) gebunden sein und *sie müßten beide bei der Dehydrierung unbedingt abspringen.* Ebenso wäre der Verlauf zu denken, wenn Äthyl und Methyl oder Methyl allein an diesen Kohlenstoffatomen hafteten. Nach der Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffs $C_{24}H_{26}$ ist dies aber nicht der Fall, da er — abgesehen von dem abgesprengten Ring II — *den ganzen Rest des Cholesterins enthält.*

Hieraus folgt, daß die drei noch nicht festgelegten C-Atome in einer Propyl- (bzw. Isopropyl-)*Gruppe, gebunden an Fünfring IV, enthalten sind.*

Wenn nun bei der Bildung des von uns beobachteten neuen Ringes V die Octylgruppe sich mit *Isopropyl* (es sei dieses Alkyl als das wahrscheinlichere angenommen) zusammenschließt, *so müssen die beiden Reste benachbart stehen.*

Wir stellen uns danach den Verlauf der Ringbildung folgendermaßen vor:



und es bliebe bloß noch zu entscheiden, ob die Seitenketten wirklich, wie in der Formulierung angenommen, an Stelle 14 und 18 des Fünfrings IV haften.

Nach der Beweisführung von Wieland, Schlichting und Jacobi steht an Fünfring IV, *benachbart zur Octylgruppe, sicher eine Methylengruppe,* und da die von uns beobachtete Ringschließung die Nachbarstellung der beiden

[1]) Wegen der Bezifferung vgl. die nächsten Formeln.

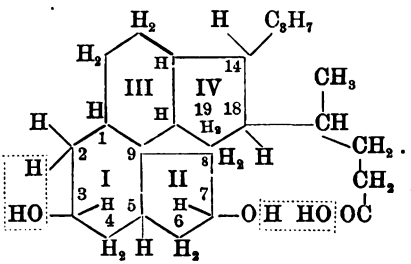
Digitized by Google

Gruppen erfordert, *so kann die Isooctylgruppe nur an dem mittleren C-Atom 18 haften.*

Es bliebe demnach für die Stellung der Isopropylgruppe nur noch Stellung 14 oder 19 übrig.

Wir möchten uns für 14 entscheiden.

Einmal wegen der bei der Desoxycholsäure und bei der 7-Ketocholansäure beobachteten *Neigung zur Ringbildung zwischen der dem Isooctylrest* (beim Cholesterin) *entsprechenden Seitenkette und Kohlenstoffatom 7* (im Ring II), z. B.[1])



Diese Ringbildung würde sicher nicht so glatt verlaufen, wenn die Isopropylgruppe an Stelle 19 und damit hindernd im Wege stände. Mit dieser Schlußfolgerung stimmt überein, daß das aus Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{24}$ bei der Oxydation hervorgehende Keton *mit Ketonreagenzien nicht zu reagieren scheint.* Nur wenn die CO-Gruppe sich in Stellung 19 befindet, wird dieses Verhalten durch die zu erwartende räumliche Behinderung erklärlich.

Es ist selbstverständlich, daß alle diese Schlußfolgerungen, die für die Aufstellung einer endgültigen Cholesterinformel von entscheidender Bedeutung sind, weiteren experimentellen Prüfungen unterworfen werden müssen.

Einfacher zusammengesetzt als die Verbindungen $C_{24}H_{26}$ und $C_{25}H_{24}$ ist der Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{16}$.

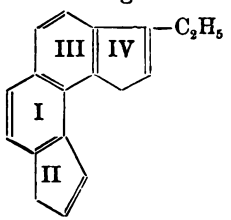
Bei seiner Bildung, die — wie bereits erwähnt — bei der Dehydrierung des Cholesterins und Cholesteryl-chlorids überwiegt, *ist offenbar die Isooctyl- und eine Methylgruppe aus dem Isopropyl aus dem Verbande des Cholesterinmoleküls losgelöst* und der Rest vollkommen dehydriert worden.

[1]) H. 150, 264 (1925).

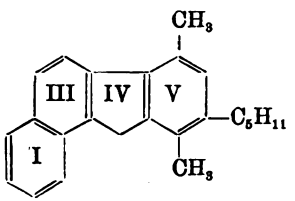
Digitized by Google

Es fragt sich nun, ob man auf Grund unserer neuen Beobachtungen und der daraus gezogenen Schlüsse es wagen darf, Strukturformeln auch für die von uns dargestellten Dehydrierungsprodukte aufzustellen. Wir sind der Meinung, daß man, falls dies mit der gebotenen Reserve geschieht, dazu berechtigt ist. Selbst für den Fall, daß die gewählten Formelbilder, wie es bei komplizierten Verbindungen nicht selten geschieht, im Verlauf der weiteren Untersuchung eine Abänderung erfahren, so haben sie jedenfalls den Vorteil, als Arbeitshypothese nützlich zu sein.

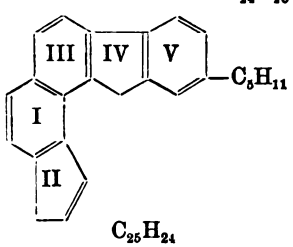
Wir möchten daher unter dem angedeuteten Vorbehalt der Meinung Ausdruck verleihen, daß die drei Kohlenwasserstoffe $C_{18}H_{16}$, $C_{24}H_{26}$ und $C_{25}H_{24}$ etwa durch folgende Formelbilder dargestellt werden können:



$C_{18}H_{16}$



$C_{24}H_{26}$

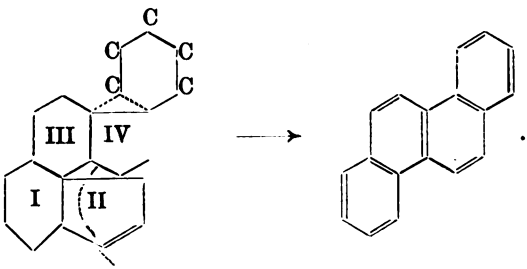


$C_{25}H_{24}$

Während in $C_{24}H_{26}$ der Rest des Ringes II bei der Dehydrierung abgesprengt ist — was in Anbetracht der Struktur der als Ausgangsmaterial dienenden Säure $C_{26}H_{46}O_2$ selbstverständlich erscheint —, ist er in den Kohlenwasserstoffen $C_{18}H_{16}$ und $C_{25}H_{26}$ enthalten. Wir glauben aber, daß er unter den Bedingungen der Dehydrierung sich vom Kohlenstoffatom 9 ablöst, umklappt und an der anderen Ortho-Stelle neu anheftet. Dementsprechend haben wir die beiden Kohlenwasserstoffe formuliert.

Digitized by Google

Auch die *Deutung der Chrysenbildung* begegnet keinen besonderen Schwierigkeiten, wenn man die Annahme macht, daß unter den Bedingungen der brutal eingreifenden Dehydrierung mit Palladiumkohle bei hoher Temperatur der Fünfring II ganz abgesprengt wird und eine am Fünfring IV (C-Atom 14) durch Aufsprengung des zunächst geschlossenen Ringes V entstandene Kette von fünf Kohlenstoffatomen herumklappt und einen neuen Sechsring schließt. Es ist dann zu erwarten, daß sich Fünfring IV unter neuer Bindung an den entstandenen Sechsring gleichfalls zu einem Sechsring erweitert. Durch totale Dehydrierung des so gebildeten Vierringsystems würde dann Chrysen entstehen:



Die durch die Dehydrierung des Cholesterins mit Selen gewonnenen Kohlenwasserstoffe bilden an sich eine breite Basis für die weitere Untersuchung. Aber da das neue Dehydrierungsverfahren schon nach unseren bisherigen Erfahrungen beim Cholesterin und bei vielen anderen Verbindungen allgemeiner Anwendung fähig ist und, wie es scheint, überall zu wertvollen Resultaten führt, so glauben wir, daß es auch bei der Untersuchung *anderer Sterine, der Gallensäuren und zahlreicher anderer hydroaromatischer Stoffe*, die bis jetzt der Untersuchung widerstanden haben, sehr gute Dienste leisten wird. Wir glauben die Bitte aussprechen zu dürfen, uns die Bearbeitung dieser interessanten Fragen bis auf weiteres zu überlassen.

Der *„Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft"*, die uns die Mittel zur Beschaffung des kostspieligen Ausgangsmaterials zur Verfügung gestellt hat, gestatten wir uns, unseren ergebenen Dank zum Ausdruck zu bringen.

Digitized by Google

Versuche.

Bildung von Chrysen bei der Dehydrierung des Kohlenwasserstoffs $C_{19}H_{28}$ mit Palladiumkohle.

25 g des nach Mauthner und Suida[1]) aus Cholesteryl-chlorid gewonnenen, bei 384—390° siedenden Kohlenwasserstoffs $C_{19}H_{28}$ und 15 g Palladiumkohle (von 10 Proc. Palladiumgehalt) werden in einem langhalsigen Quarzgefäß[2]) mit aufgesetztem Luftkühlrohr zum lebhaften Sieden erhitzt. Nach 6—8 Stunden zeigt die grünlichgelbe Farbe der Dämpfe das Ende des Prozesses an. Man destilliert nun die Reaktionsmasse aus dem leicht nach unten geneigten Kolben in ein weites Reagenzglas hinein, wobei das grünlichgelbe Destillat teilweise erstarrt und nach dem Kühlen auf 0° eine von Krystallen durchsetzte, salbenartige Masse darstellt. Diese wird auf Ton abgepreßt und liefert nach dem völligen Einsaugen der öligen Mutterlauge schöne, hellgelb gefärbte Krystallblättchen in einer Ausbeute von 0,9—1,2 g.

Eine größere Menge dieses Rohprodukts wurde gesammelt und — ohne auf andere niedriger schmelzende Stoffe Rücksicht zu nehmen — durch Krystallisieren aus Eisessig, Essigsäureanhydrid und Thiophen[3]) auf Chrysen verarbeitet. Durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt, sowie durch Überführung in Nitro-chrysen, Dibrom-chrysen und Chryso-chinon wurde die Identität des Präparates mit Chrysen festgestellt.

Die bei der Dehydrierung des Kohlenwasserstoffs $C_{19}H_{28}$ mit Palladiumkohle abgespaltenen flüchtigen Kohlenwasserstoffe.

Die bei mehreren Dehydrierungsversuchen entweichenden flüchtigen Produkte wurden in durch flüssige Luft gekühlten Vorlagen aufgefangen und durch fraktionierte Destillation voneinander getrennt. Dabei wurden folgende Fraktionen erhalten: — 125° (I), — 100° (II), — 50° (III), 0° (IV), + 70° (V), + 115° (VI).

[1]) M. 17, 41 (1896).
[2]) B. 58, 1232 (1925).
[3]) B. 60, 145 (1927).

Digitized by Google

Fraktion I und II erwiesen sich bei der Verbrennung vermittels der Explosionspipette als mit Luft verunreinigtes *Methan.* Zur Reinigung wurde das Gemisch mehrmals verflüssigt und vergast, wobei nur die letzten Anteile zur Analyse verwandt wurden.

11,1 ccm Subst. + O_2: Volumabnahme 21,9 ccm und 10,8 ccm CO_2. CH_4: 11,1 ccm + 22,2 ccm O_2 = 11,1 ccm CO_2 + 22,2 ccm H_2O; Volumabnahme 22,2 ccm.

Fraktion III enthielt etwa 30 Proc. ungesättigte Bestandteile, die durch Bromwasser entfernt wurden. Das zurückbleibende Gas gab sich bei der Verbrennung als ein Gemisch zu erkennen, das wahrscheinlich aus durch Methan verunreinigtem *Äthan* besteht. Eine einwandfreie Trennung ließ sich wegen der zu geringen Menge nicht durchführen.

9,5 ccm Subst. + O_2: Volumabnahme 22,7 ccm und 17,7 ccm CO_2. C_3H_6: 9,5 ccm + 33,25 ccm O_2 = 19,0 ccm CO_2 + 28,5 ccm H_2O; Volumabnahme: 23,75.

Fraktion IV wurde nach Entfernung geringer Mengen eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs zur Reinigung mehrmals verflüssigt und vergast und gab bei der Verbrennung für *Propan* stimmende Werte.

7,6 ccm Subst. + O_2: Volumabnahme 23,2 ccm und 23,0 ccm CO_2. C_3H_8: 7,6 ccm + 38 ccm O_2 = 22,8 ccm CO_2 + 30,4 ccm H_2O; Volumabnahme: 22,8 ccm.

Während Fraktion V wegen zu geringer Menge nicht untersucht werden konnte, wurde Fraktion VI durch Ausschütteln mit konz. Schwefelsäure von ungesättigten Bestandteilen befreit. Der Rückstand zeigte den Siedep. 113—118° und wurde als ein *Octan* identifiziert.

0,1890 g Subst.: 0,4897 g CO_2, 0,2178 g H_2O.

C_8H_{18}	Ber.	C 84,2	H 15,8
	Gef.	„ 83,9	„ 15,6.

Molekulargewichtsbestimmung: 0,1651 g Subst. gaben in 17,88 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,411°.

C_8H_{18} Ber. M 114 Gef. M 112,4.

Der Brechungsindex beträgt $n_\alpha^{20} = 1{,}4013$.

Die bei der Dehydrierung von Cholesterin mit Palladiumkohle entstehenden flüchtigen Kohlenwasserstoffe.

Der Arbeitsgang war dem Vorangehenden analog. Die Trennungstemperaturen betrugen: — 130° (I), — 100° (II), — 80° (III), — 20° (IV), + 70° (V) und + 120° (VI). — Die höher siedenden Anteile, die ein Gemisch mit konti-

Digitized by Google

nuierlich ansteigendem Siedepunkt darstellen, wurden nicht näher untersucht.

Fraktion I, die bei etwa -160^0 siedete, bestand aus reinem *Methan*.

8,3 ccm Subst. + O_2: Volumabnahme 16,5 ccm und 8,3 ccm CO_2. 8,3 ccm + 16,6 ccm O_2 = 8,3 ccm CO_2 und 16,6 ccm H_2O. Volumabnahme 16,6 ccm.

Auch *Fraktion II* besteht noch aus Methan.

8,3 ccm Subst. + O_2: Volumabnahme 16,4 ccm und 8,1 ccm CO_2.

Fraktion III stellte sich nach Entfernung der zu etwa 15 Proc. darin enthaltenen ungesättigten Verbindungen als ein nicht trennbares Gemisch heraus, in dem jedoch wahrscheinlich *Äthan* den Hauptbestandteil bildet.

7,2 ccm + O_2: Volumabnahme 21,4 ccm und 14,4 ccm CO_2.
C_2H_6: 7,2 ccm + 25,2 ccm O_2 = 14,4 ccm CO_2 + 21,6 ccm H_2O; Volumabnahme 18,0 ccm.

Fraktion IV enthält nach Entfernung von etwa 20 Proc. eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs hauptsächlich *Propan*.

7,0 ccm Subst. + O_2: Volumabnahme 21,1 ccm und 21,2 ccm CO_2.
C_3H_8: 7,0 + 35,0 ccm O_2 = 21,0 ccm CO_2 + 28,0 ccm H_2O; Volumabnahme 21,0 ccm.

Aus *Fraktion V* wurden die ungesättigten Anteile mittels konz. Schwefelsäure entfernt. Der verbleibende Kohlenwasserstoff siedete zwischen 60 und 65° und würde nach der Größe seines Molekulargewichts am ehesten einem *Hexan* entsprechen.

0,2931 g Subst. gab in 26,64 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,650°.

C_6H_{14} Ber. M 86 Gef. M 84,6.

Die gleichfalls durch Schwefelsäure von ungesättigten Bestandteilen befreite Fraktion VI enthält als Hauptbestandteil Octan vom Siedep. 113—117°, dessen Refraktionen $n_\alpha^{20} = 1{,}3940$, $n_D^{20} = 1{,}3960$, $n_\beta^{20} = 1{,}4013$ und dessen Dichte $d_4^{17{,}5} = 0{,}7027$ betrug. Diese Konstanten stimmen gut mit den von Clarke[1]) für *Iso-octan* angegebenen überein.

0,1324 g Subst.: 0,4080 g CO_2, 0,1842 g H_2O.

C_8H_{18} Ber. C 84,2 H 15,8
Gef. „ 84,1 „ 15,5.

[1]) Am. Soc. **31**, 113, 115 (1909).

Digitized by Google

Molekulargewichtsbestimmung: 0,2218 g Subst. gaben in 25,4 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,392°.

C_8H_{18} Ber. M 114 Gef. M 111,4.

Dehydrierung von Cholesteryl-chlorid mit Selen.

40 g Cholesteryl-chlorid werden mit 50 g schwarzem, krystallinischem oder rotem, amorphem Selen, das während des Dehydrierungsprozesses in 3—4 Portionen eingetragen wird, in einem Erlenmeyerkolben aus Jenaer Glas 30 bis 38 Stunden in einem Salzbade aus einem geschmolzenen Kaliumnitrat–Natriumnitritgemisch erhitzt. Man hält die Badtemperatur zunächst 2—3 Stunden auf 140—180° und steigert sie dann rasch auf etwa 320—340°. Zweckmäßig beschickt man etwa 5 Gefäße in derselben Weise und kann so gleichzeitig größere Mengen von Cholesteryl-chlorid dehydrieren. Die Mündungen der Erlenmeyerkolben werden durch Stopfen mit Gasentbindungsrohren verbunden, die zunächst etwa 50 cm in die Höhe gehen und dann schräg nach abwärts gerichtet sind. Ihre Ausmündungen werden an kurze Tonröhrchen angeschlossen, die in eine brennende Bunsenflamme führen. Die Entwicklung reichlicherer Mengen von Selenwasserstoff setzt bei einer Badtemperatur von etwa 260° ein und man kann die Stärke und Regelmäßigkeit des Gasstroms sehr bequem an der kornblumenblauen Flamme des verbrennenden Selenwasserstoffs beobachten. — Während der Dehydrierung wird die Reaktionsmasse immer dickflüssiger und nimmt eine dunkelbraune Farbe an. Sobald die Umsetzung beendet ist, was man am Nachlassen der Selenwasserstoffentwicklung erkennt, wird das zähe, dunkelbraune Produkt in ziemlich viel Äther aufgenommen und die Lösung filtriert. Das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende, schwarzbraune, aber beweglichere Öl wird einer sorgfältigen, fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Geht man dabei aus von einer Substanzmenge, die aus 4 Ansätzen von Cholesterylchlorid zu je 40 g gewonnen ist, so erhält man unter 12—13 mm Druck folgende Fraktionen und Gewichtsmengen:

Digitized by Google

1. Bis 200°: 6 g eines hellen, grünlichgelben, fluorescierenden, beweglichen Öles.

2. Von 200—260°: 42—43 g eines hellbräunlichen, grün fluorescierenden Öles, das beim Abkühlen durch Abscheidung weißer Krystalle nahezu erstarrt.

3. Von 260—280°: 18 g eines zähen, braunen, nicht erstarrenden Öles.

4. Von 280—325°: 20 g einer sehr zähen (nach dem Abkühlen fast glasigen) Substanz.

Fraktion 1 scheidet beim Abkühlen auf 0° kleine weiße Krystallblättchen in geringer Menge ab. Sie sind zunächst nicht näher untersucht worden. Ebensowenig ein Pikrat, das sich aus der ätherischen Lösung von Fraktion 1 durch Behandlung mit Pikrinsäure in einer Ausbeute von 0,7 g gewinnen läßt. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus wenig heißem Benzol wird es zwar in gut krystallisierter Form erhalten, aber der unscharfe Schmelzpunkt, der bei etwa 109 bis 117° liegt, deutet doch wohl darauf hin, daß es sich nicht um eine einheitliche Substanz handelt.

Fraktion 2 wird nochmals im Vakuum fraktioniert. Geht man dabei von 67 g aus, so erhält man unter 12 mm Druck 18,6 g eines hellen, grünlichgelb fluorescierenden, zwischen 200—220° übergehenden Öles [2 A], das sich beim Abkühlen mit einer großen Masse von Krystallen durchsetzt. Die Menge der letzteren beträgt nach dem Abpressen auf Ton 5,3 g.

Zwischen 220—250° bei 12 mm Druck gehen als zweite [2 B] Fraktion 31,5 g eines hellbraunen, grün fluorescierenden Öles über, das beim Abkühlen fast vollkommen erstarrt. Diese Masse wird nach mehrstündigem Kühlen auf Ton abgestrichen, wobei man 16,5 g fast weiße, blättrige Krystalle erhält.

Krystallisiert man die aus Fraktion 2 A gewonnenen Krystalle noch ein bis zweimal aus siedendem Alkohol um, so erhält man sie in prächtig glänzender, blättriger Form und von so starker violetter Fluorescenz, daß sie auf einer weißen Unterlage hellviolett aussehen.

Zur Analyse wurde die Substanz bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Digitized by Google

4,993 mg Subst.: 17,035 mg CO_2, 3,13 mg H_2O. — 4,415 mg Subst.: 15,070 mg CO_2, 2,78 mg H_2O. — 0,1467 g Subst.: 0,4982 g CO_2. 0,0930 g H_2O.

$C_{18}H_{16}$	Ber.	C 93,10	H 6,89
	Gef.	„ 93,11, 93,11, 92,65	„ 7,03, 7,05, 7,10.

Molekulargewichtsbestimmung: 0,2127 g Subst. in 22,03 g Benzol: $\Delta = 0.232^0$. — 0,3313 g Subst. in 21,68 g Benzol: $\Delta = 0{,}352^0$. — 0,1140 g Subst. in 22,04 g Benzol: $\Delta = 0{,}114^0$.

Ber. M 232 Gef. M 212—221—214.

Beim Erhitzen im Capillarrohr beginnt die Substanz gegen 117° schwach zu sintern und schmilzt bei 124—125°. Die aus der Fraktion 2 B gewonnene Substanz gibt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus kochendem Alkohol gleichfalls schöne, glänzende, weiße, blättrige Krystalle, die etwas höher, nämlich von etwa 125—135° schmelzen, aber doch wohl von der eben beschriebenen, aus 2 A gewonnenen Substanz nicht wesentlich verschieden sind.

Charakteristisch für die Verbindung ist die außerordentlich intensive, strahlend hellblaue Fluorescenz, die sie in der Analysenquarzlampe zeigt.

Läßt man sie am hellen Licht liegen, so färbt sie sich bald von der Oberfläche her gelb. Bei der Bestrahlung mit dem Licht der Quecksilberquarzlampe tritt diese Gelbfärbung schon nach wenigen Augenblicken ein.

Wird eine Probe des bei etwa 124—125° schmelzenden krystallinischen Hauptprodukts in siedendem Alkohol mit einer ausreichenden Menge von Pikrinsäure versetzt, so erhält man eine dunkelbraunrote Lösung, aus der sich beim Abkühlen bichromatrote, grünlich glänzende Krystallblättchen abscheiden. Zur Reinigung wurde das so gewonnene Pikrat noch zweimal aus siedendem Alkohol, gegen den es völlig beständig ist, umkrystallisiert und zur Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

5,500 mg Subst.: 12,570 mg CO_2, 1,98 mg H_2O. — 5,327 mg Subst.: 12,160 mg CO_2, 1,91 mg H_2O. — 2,939 mg Subst.: 0,246 ccm N (19°, 724 mm). — 3,616 mg Subst.: 0,299 ccm N (19°, 724 mm).

$C_{18}H_{16}.C_6H_3O_7N_3$

Ber.	C 62,5	H 4,1	N 9,1
Gef.	„ 62,36, 62,34	„ 4,03, 4,00	„ 9,33, 9,21.

Digitized by Google

Der Schmelzpunkt des Pikrats liegt bei 117—118°. — Von verdünntem wäßrigem Ammoniak wird das Pikrat sofort gespalten. Den dabei freiwerdenden Kohlenwasserstoff nimmt man in Äther auf, schüttelt die ätherische Lösung noch 2—3 mal mit Wasser durch, bis sie farblos ist und die starke violette Fluorescenz des Kohlenwasserstoffs hervortritt. Dieser bleibt beim Abdunsten des Äthers in weißen, krystallinischen Krusten zurück und wird daraus durch Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol in schneeweißen, stark glänzenden Blättchen gewonnen.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

4,615 mg Subst.: 15,710 mg CO_2, 3,04 mg H_2O. — 4,830 mg Subst.: 16,470 mg CO_2, 3,12 mg H_2O.

$C_{18}H_{16}$	Ber. C 93,1	H 6,9
	Gef. „ 92,89, 92,91	„ 7,39, 7,25.

Der Schmelzpunkt des Kohlenwasserstoffs liegt bei 123 bis 124°.

Verbindung $C_{18}H_{13}O_2N$.

10 g des schön krystallisierenden, bei etwa 124—125° schmelzenden Kohlenwasserstoffs werden in 300 ccm absolutem Äther gelöst. Die Lösung wird dann sorgfältig in Eis gekühlt und $^1/_2$ Stunde lang ein ziemlich kräftiger Strom nitroser Gase (aus Arsentrioxyd und Salpetersäure vom spez. Gew. 1,3) eingeleitet. Die Lösung färbt sich sofort smaragdgrün, dann gelbgrün und gegen Ende des Einleitens dunkelolivgrün. Bei ein- bis zweitägigem Stehen bei 0° scheiden sich gelbgefärbte, am Glase haftende Krystallkörner ab, deren Menge beim Reiben und Umrühren sich vermehrt. Nach 2 Tagen wird filtriert und das in einer Menge von 1,1 g abgeschiedene, gelbe Produkt mit reinem Äther ausgewaschen und im Vakuum getrocknet.

Der Schmelzpunkt ist nicht scharf. Von etwa 150° ab beobachtet man eine allmähliche Zersetzung und Verflüssigung, die sich zwischen 180—190° vollendet. Die Umwandlung in die Verbindung $C_{18}H_{13}NO_2$ gelingt aus dieser Substanz durch Erwärmen mit Pyridin oder durch

Digitized by Google

siedende Ameisen- oder Essigsäure. Man verfährt am besten folgendermaßen:

Man löst 0,2 g des gelben Produkts in 70 ccm kochender, reiner Ameisensäure und fügt zu der klaren, siedenden Lösung wenig Wasser hinzu. Beim Abkühlen krystallisieren dann etwa 0,15 g olivgrüne, körnige Krystalle in sternförmigen Aggregaten aus. Beim nochmaligen Umkrystallisieren aus kochendem Eisessig erhält man die Substanz in höchst charakteristischen, olivbraunen Krystallblättchen von ausgesprochenem Goldglanz.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 80° im Vakuum über Phosphorpentoxyd und Ätzkali getrocknet.

3,370 mg Subst.: 9,655 mg CO_2, 1,37 mg H_2O. — 4,649 mg Subst.: 13,350 mg CO_2, 1,95 mg H_2O. — 4,959 mg Subst.: 14,300 mg CO_2, 2,18 mg H_2O. — 4,630 mg Subst.: 13,320 mg CO_2, 2,00 mg H_2O. — 3,931 mg Subst.: 0,173 ccm N (18°, 733 mm). — 3,282 mg Subst.: 0,147 ccm N (18,5°, 733 mm). — 3,305 mg Subst.: 0,148 ccm N (22°, 731 mm). — 3,590 mg Subst.: 0,162 ccm N (22°, 731 mm).

	$C_{18}H_{13}O_2N$		
Ber.	C 78,54	H 4,72	N 5,08
Gef.	„ 78,18, 78,38,	„ 4,55, 4,70,	„ 5,00, 5,06,
	„ „ 78,69, 78,59	„ 4,92, 4,84	„ 4,99, 5,02.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei langsamem Erhitzen unter Gasentwicklung, Dunkelfärbung und Schäumen bei etwa 231 bis 232°, beim schnellen Erhitzen gegen 238—240°.

In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit tief fuchsinroter Farbe.

Fraktion 3.

Wird die ätherische Lösung der zähflüssigen, unter 12 mm von 260—280° aufgefangenen Fraktion vorsichtig mit feinpulverisierter Pikrinsäure versetzt, so geht sie mit rotbrauner Farbe in Lösung. Man fügt so viel davon hinzu, daß schließlich ein Teil nicht mehr gelöst wird, filtriert die rotbraune Lösung davon ab und läßt sie an der Luft verdunsten. Die dabei zurückbleibende, zähe dunkelbraune Masse verreibt man dann mit Ligroin, wobei sich eine feinkörnige, dunkelorange gefärbte Substanz abscheidet. Diese wird abgesaugt und auf Ton getrocknet.

Werden 11 g des so gewonnenen Pikrats in Äther suspendiert und durch Schütteln der ätherischen Lösung mit verdünnter Natronlauge zersetzt, so hinterbleibt nach dem Abdampfen des Äthers eine

Digitized by Google

unansehnlich, schmutziggrau aussehende Verbindung, die sich beim wiederholten Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol unter Verwendung von Tierkohle in schwach gelblich gefärbte, blättrige Krystalle verwandelt. Die Ausbeute leidet durch das häufige Umkrystallisieren und beträgt nur 0,5—0,6 g.

Der Schmelzpunkt der Substanz, der bei etwa 175—190° liegt, läßt es zweifelhaft erscheinen, ob eine einheitliche Verbindung vorliegt.

Fraktion 4. Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{24}$.

13 g der äußerst zähflüssigen, unter 12 mm zwischen 280—325° aufgefangenen Fraktion 4 werden sorgfältig mit 80—90 ccm absolutem Äther verrieben. Dabei tritt zunächst Lösung ein; bald aber trübt sich die Flüssigkeit und scheidet ein weißes, feinkörnig krystallinisches Produkt ab. Nachdem die Krystallisation durch etwa 15stündiges Kühlen auf — 5° beendigt ist, wird das ausgeschiedene Produkt abfiltriert, mit Äther gewaschen und auf Ton getrocknet. Ausbeute 1,1 g. Die Reinigung gelingt am besten durch Umkrystallisation aus siedendem Eisessig oder Essigsäureanhydrid. Man erhält so große, dünne Blättchen oder zarte Prismen von lebhaftem Glanze und meistens ganz schwach grünlicher Farbe, die in der Strahlung der „Analysenquarzlampe" lebhaft blau fluorescieren.

Die Verbindung ist in Alkohol, Äther und Eisessig auch in der Hitze sehr schwer löslich.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 219—220°.

Zur Analyse wurde sie im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,3497 mg Subst.: 11,890 mg CO_2, 2,275 mg H_2O. — 4,555 mg Subst.: 15,470 mg CO_2, 3,020 mg H_2O. — 4,877 mg Subst.: 16,580 mg CO_2, 3,20 mg H_2O. — 4,900 mg Subst.: 16,625 mg CO_2, 3,24 mg H_2O.

$C_{25}H_{24}$ Ber. C 92,8 H 7,2
Gef. „ 92,73, 92,73, 92,77, 92,60 „ 7,28, 7,42, 7,35, 7,40.

Molekulargewichtsbestimmung: 0,1525 g Subst. in 34,55 g Benzol: $\Delta = 0{,}071°$. — 0,0563 g Subst. in 20,81 g Benzol: $\Delta = 0{,}042°$ — 0,1220 g Subst. in 28,05 g Benzol: $\Delta = 0{,}069°$.

$C_{25}H_{24}$ Ber. M 324 Gef. M 317—328—321.

Dinitroverbindung des Kohlenwasserstoffs $C_{25}H_{24}$.

0,6 g des Kohlenwasserstoffs werden in der gerade nötigen Menge siedenden Eisessigs gelöst. Zur siedenden

Digitized by Google

Lösung gibt man 1 ccm konz. Salpetersäure (1,4) hinzu, wobei sich die Flüssigkeit sofort tiefdunkelrotbraun färbt. Man setzt das Kochen noch einige Minuten fort und versetzt dann die heiße Lösung vorsichtig mit so viel Wasser, daß sie gerade noch klar bleibt. Beim Abkühlen und Reiben scheiden sich dann Krystalle in reichlicher Menge ab, die nach 24 Stunden abfiltriert und auf Ton abgepreßt werden. Ausbeute 0,35 g. — Zur Reinigung wurde das ockerbraune Rohprodukt einmal aus Acetonitril, dann aus ziemlich viel Essigsäureanhydrid umkrystallisiert. Die so gereinigte Verbindung bildet schöne orangegelbe Nadeln, die beim Erhitzen im Capillarrohr von 250—260° schwach sintern und bei 261—262° scharf schmelzen.

Zur Analyse wurde sie im Vakuum bei 80° getrocknet.

3,690 mg Subst.: 9,840 mg CO_2, 1,755 mg H_2O. — 4,525 mg Subst.: 12,050 mg CO_2, 2,105 mg H_2O. — 4,647 mg Subst: 12,420 mg CO_2, 2,21 mg H_2O. — 4,839 mg Subst.: 12,870 mg CO_2, 2,32 mg H_2O. — 4,640 mg Subst.: 0,292 ccm N (22°, 731 mm). — 3,008 mg Subst.: 0,193 ccm N (22°, 731 mm). — 2,768 mg Subst.: 0,185 ccm N (22°, 732 mm). — 2,988 mg Subst.: 0,197 ccm N (23°, 732 mm).

$C_{25}H_{22}O_4N_2$

Ber.	C 72,64	H 5,08	N 6,79
Gef.	„ 72,73, 72,63,	„ 5,32, 5,20,	„ 6,76, 6,99,
„	„ 73,03, 72,96	„ 5,33, 5,39	„ 7,45, 7,33.

Keton des Kohlenwasserstoffs $C_{25}H_{24}$.

1 g des bei 220° schmelzenden Kohlenwasserstoffs wird in 50 ccm kochendem Eisessig suspendiert und mit einer Lösung von 1 g Natriumdichromat in 4 ccm Eisessig und 1 ccm Wasser so lange gekocht, bis eine klare dunkelolivbraune Lösung entstanden ist (etwa 10 Minuten). Von ungelösten Spuren wird siedend heiß filtriert. Das Filtrat erstarrt bald zu einem Brei voluminöser, zarter Nadeln, die nach dem Abkühlen abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und dann auf Ton abgepreßt werden. Sie glänzen sehr stark und besitzen eine dunkelbeigerote Farbe. Ausbeute etwa 1 g. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt noch zweimal aus siedendem Eisessig umkrystallisiert, wobei es

Digitized by Google

nahezu ohne Verluste in prächtig krystallisierender Form erhalten wird.

Zur Analyse wurde es bei 80° im Vakuum über Phosphorpentoxyd und Ätzkali getrocknet.

5,016 mg Subst.: 16,325 mg CO_2, 2,84 mg H_2O. — 5,050 mg Subst.: 16,460 mg CO_2, 2,85 mg H_2O.

$C_{25}H_{22}O$	Ber.	C 88,76	H 6,50
	Gef.	„ 88,79, 88,94	„ 6,34, 6,32.

Beim Erhitzen im Capillarrohr schmilzt die Verbindung unzersetzt bei 191—192° zu einer roten Flüssigkeit, nachdem man einige Grade vorher Sinterung beobachtet hat. Mit konz. Schwefelsäure gibt eine Spur der Substanz eine intensiv violette Lösung.

Reduktion des Ketons $C_{25}H_{22}O$ *zum Alkohol* $C_{25}H_{24}O$.

In eine am Rückflußkühler siedende Lösung von 0,15 g des Ketons in 15 ccm Eisessig trägt man allmählich 0,2 g Magnesiumdrehspäne ein. Nach 10 Minuten gibt man nochmals 5 ccm Eisessig und in kleinen Portionen weitere 0,2 g Magnesium dazu, schließlich nochmals 5 ccm Eisessig und setzt das Sieden im ganzen etwa 25 Minuten fort. Die bräunlich gefärbte Lösung, die man von Resten unverbrauchten Metalls filtriert, erstarrt beim Abkühlen zu einem Brei zarter, gelblich gefärbter Nädelchen, die zur Reinigung noch einmal aus siedendem Alkohol umkrystallisiert und zur Analyse im Vakuum bei 80° über Phosphorpentoxyd getrocknet wurden.

3,998 g Subst.: 12,910 mg CO_2, 2,39 mg H_2O. — 3,320 mg Subst.: 10,790 mg CO_2, 2,04 mg H_2O.

$C_{25}H_{24}O$	Ber.	C 88,24	H 7,06
	Gef.	„ 88,69, 88,88	„ 6,74, 6,90.

Der Schmelzpunkt der Verbindung ist nicht sehr scharf, er liegt gegen 250—252°.

Zur Darstellung des Cholestenons.

Die ursprüngliche Vorschrift von O. Diels und E. Abderhalden[1]) hat sich sehr wesentlich verbessern lassen: 100 g Cholesterin werden in einem Bade auf 300° erhitzt, worauf 20 g nicht gar zu feines Kupferoxyd in Portionen eingetragen werden. Nach 15 Minuten, wäh-

[1]) B. **37**, 3099 (1904).

Digitized by Google

rend denen die Badtemperatur zwischen 300 und 310° gehalten wird, ist die Oxydation beendet. Die Reaktionsmasse wird noch vor dem völligen Erkalten in 1 Liter warmem Methylalkohol gelöst. Wird dann die Lösung unter gleichzeitigem Rühren und Impfen mit Cholestenon auf 0° abgekühlt, so scheiden sich direkt reichliche Mengen von Cholestenon ab, eine weitere Menge gewinnt man durch Abdunsten des Methylalkohols im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure. Die Gesamtausbeute beträgt 60 g.

Säure $C_{26}H_{46}O_2$.

30 g der durch Oxydation von Cholestenon mit Kaliumpermanganat dargestellten Keto-mono-carbonsäure $C_{26}H_{44}O_3$ [1]) werden in 200 ccm Eisessig gelöst und mit 300 g amalgamiertem Zinkpulver und nach und nach mit 900 ccm roher Salzsäure zum Sieden erhitzt. Nach etwa sechsstündiger Reaktionsdauer wird nach dem Erkalten der Überschuß des Zinkstaubs zusammen mit dem Reaktionsprodukt abgesaugt. Die Rohsäure wird dann in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung erst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser gut gewaschen. Die ätherische Lösung hinterläßt nach dem Abdunsten des Lösungsmittels eine weiße Krystallmasse, die nach dem Abpressen auf Ton durch Umkrystallisation aus heißem Eisessig gereinigt wird. Die so gewonnene Säure schmilzt bei 138° und ist im Gegensatz zur Ketonsäure leicht löslich in Ligroin. Die Ausbeute beträgt 75 Proc.

5,071 mg Subst.: 14,850 mg CO_2, 5,450 mg H_2O.

$C_{26}H_{46}O_2$	Ber.	C 80,00	H 11,79
	Gef.	„ 79,89	„ 12,03.

Dehydrierung der Säure $C_{26}H_{46}O_2$ *mittels Selen zum Kohlenwasserstoff* $C_{24}H_{26}$.

30 g der reinen Säure $C_{26}H_{46}O_2$ werden in einem Erlenmeyerkolben, der mit einem zugleich als Kühler wirkenden Gasentbindungsrohr versehen ist, nach und nach mit 40 g gepulvertem Selen versetzt und in einem Bade 25 Stunden auf etwa 330° erhitzt. Das unter gleichmäßiger

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

Entwicklung von Selenwasserstoff entstandene Reaktionsprodukt wird in Äther aufgenommen, filtriert und der Äther abdestilliert. Das dabei zurückbleibende dicke, braune Öl wird dann im Vakuum destilliert. Aus der unter 14 mm Druck zwischen 240—285° übergehenden Fraktion — etwa 4 g eines dicken, gelben Öles — läßt sich durch Verrühren mit wenig kaltem Äther etwa 1 g einer schwach gelblich gefärbten, krystallinischen Verbindung abscheiden. Zur Reinigung wurde sie aus kochendem Alkohol, in dem sie sehr schwer löslich ist, umkrystallisiert und so in silberweißen, stark glänzenden Krystallblättchen erhalten. In den meisten Lösungsmitteln ist diese Substanz auch in der Wärme schwer löslich. Die Lösungen zeigen eine starke blaue Fluorescenz.

Zur Analyse wurde die Verbindung im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 100° getrocknet.

3,987 mg Subst.: 13,400 mg CO_2, 2,93 mg H_2O. — 4,670 mg Subst.: 15,710 mg CO_2, 3,42 mg H_2O.

$C_{24}H_{26}$	Ber.	C 91,72	H 8,28
	Gef.	„ 91,68, 91,78	„ 8,23, 8,20.

Molekulargewichtsbestimmung: 0,2304 g Subst. in 8,57 g Benzol ergaben 0,22° Siedepunktserhöhung; 0,3254 g Subst. in 100 g Benzol ergaben 0,27° Siedepunktserhöhung.

$C_{24}H_{26}$ Ber. M 314 Gef. M 327—322.

Der Schmelzpunkt des Kohlenwasserstoffs liegt scharf bei 171°.

Dinitroverbindung $C_{24}H_{24}O_4N_2$.

Zu einer siedenden Lösung von 0,45 g des reinen Kohlenwasserstoffs $C_{24}H_{26}$ in 10 ccm Eisessig läßt man 17 Tropfen Salpetersäure (1,4) ziemlich schnell hinzutropfen, wobei eine klare, dunkelbraune Lösung entsteht. Beim Abkühlen tritt reichliche Krystallisation ein. Das Rohprodukt wird auf Ton abgepreßt und zur Reinigung am besten mehrere Male aus siedendem Eisessig umkrystallisiert.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Phosphorpentoxyd und Ätzkali bei 100° getrocknet.

4,908 mg Subst.: 12,770 mg CO_2, 2,63 mg H_2O. — 4,940 mg Subst: 12,860 mg CO_2, 2,60 mg H_2O. — 3,081 mg Subst.: 0,201 ccm N (21,5°, 729 mm). — 3,469 mg Subst.: 0,224 ccm N (22°, 729 mm).

Digitized by Google

$C_{24}H_{34}O_4N_2$	Ber.	C 71,2	H 5,94	N 6,93
	Gef.	„ 71,00, 71,04	„ 6,00, 5,89	„ 7,25, 7,17.

Beim Erhitzen im Capillarrohr sintert der Nitrokörper von 204° und schmilzt bei 210°.

Keton $C_{24}H_{24}O$.

0,2 g des Kohlenwasserstoffs $C_{24}H_{26}$ werden in 6,5 ccm kochendem Eisessig suspendiert und mit einer gleichfalls siedend heißen Lösung von 0,06 g Natriumdichromat in 1,5 ccm Eisessig und 3 Tropfen Wasser vermischt. Die Flüssigkeit, die sich bald grünbraun färbt, wird einige Minuten gekocht. Nach dem Abkühlen und beim Stehen scheiden sich dunkelorangerote, glitzernde Krystalle ab, deren Menge nach dem Abfiltrieren und Abpressen auf Ton 0,15 g beträgt. Zur Reinigung wurde die Substanz aus wenig siedendem Ligroin umkrystallisiert, aus dem sie sich in dicken, dunkelorangeroten Krystallen mit bläulichem Oberflächenschimmer abscheidet. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 131°.

Zur Analyse wurde die Verbindung ohne Anwendung von Wärme im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

4,988 mg Subst.: 16,035 mg CO_2, 3,23 mg H_2O. — 4,720 mg Subst.: 15,170 mg CO_2, 3,07 mg H_2O.

$C_{24}H_{24}O$	Ber.	C 87,80	H 7,31
	Gef.	„ 87,70, 87,70	„ 7,25, 7,28.

Konz. Schwefelsäure wird von dem Keton carminrot gefärbt.

Dehydrierung von Cholesterin mit Selen, Kohlenwasserstoffe $C_{18}H_{16}$ *und* $C_{25}H_{24}$.

200 g Cholesterin werden in 5 Portionen zu 40 g mit je 50 g Selen in einem Bade 30 Stunden auf etwa 330° (Badtemperatur) erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der dickliche Rückstand mit Äther ausgezogen, die Flüssigkeit filtriert, der Äther abdestilliert und der Rückstand bei 12 mm fraktioniert destilliert. Dabei wurden folgende Fraktionen aufgefangen: 1. 200—250°, 2. 250—260°, 3. 260 bis 270°, 4. 270—285°, 5. über 285°.

Fraktion 1 erstarrt beim Kühlen mit Eis fast vollständig. Nach 24 Stunden wird abgesaugt, die abfiltrierte Krystall-

Digitized by Google

masse auf Ton abgepreßt (3 g) und zur Reinigung zweimal aus kochendem Alkohol und noch dreimal aus siedendem Acetonitril umkrystallisiert.

Zur Analyse wurde dieses Produkt erst an der Luft, dann im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

5,132 mg Subst.: 17,480 mg CO_2, 3,31 mg H_2O. — 4,922 mg Subst.: 16,750 mg CO_2, 3,15 mg H_2O.

$C_{18}H_{16}$	Ber. C 93,1	H 6,9	
	Gef. „ 92,85, 92,80	„ 7,22, 7,16.	

Molekulargewichtsbestimmung: 0,1916 g Subst., 18,90 g Benzol; Gefrierpunktserniedrigung: 0,228°.

Ber. M 232 Gef. M 232.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 128—129°, nachdem einige Grade vorher Sinterung eingetreten ist.

Fraktion 2 erstarrt beim Abkühlen gleichfalls zu einer salbenartigen Masse, die sich nach dem Lösen in der Hälfte des Volums Ligroin und Kühlen in Eis mit Krystallen durchsetzt, deren Menge nach dem Abfiltrieren und Abpressen auf Ton etwa 3,5 g beträgt. Diese Substanz stellt ein Gemisch vor. Der Schmelzpunkt liegt sehr unscharf zwischen 85—100°. Zur Reinigung wurde das Produkt mehrmals mit kleinen Mengen Alkohol bei Zimmertemperatur ausgelaugt. Der dabei verbleibende Rückstand zeigt schließlich den Schmelzpunkt des aus Fraktion 1 gewonnenen Kohlenwasserstoffs. Die alkoholischen Filtrate geben beim starken Konzentrieren einen halbfesten Rückstand, der in derselben Weise, mit kaltem Alkohol behandelt, eine weitere Menge des in 1 enthaltenen Kohlenwasserstoffes gibt. Im Filtrate davon ist in geringer Menge noch eine andere Verbindung enthalten.

Diese scheidet sich auch aus Fraktion 3 nach dem Lösen in der Hälfte des Volums Ligroin und Kühlen in einer Kältemischung als schmierige Krystallmasse ab. Sie wird rasch bei — 20° abgesaugt, auf Ton abgepreßt und aus heißem Acetonitril umkrystallisiert. Zur weiteren Reinigung wird sie in der eben ausreichenden Menge niedrig siedenden Ligroins bei etwa 35—40° gelöst, filtriert, das Filtrat in Eis gekühlt und die dabei ausfallenden Krystalle nochmals aus warmem (etwa 40—50°) Acetonitril umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt des so gewonnenen Produktes ist noch immer unscharf. Er liegt bei etwa 128—145°. Danach liegt zweifellos ein Gemisch vor.

Fraktion 4 erstarrt auch beim längeren Stehen in Eis nicht.

Wird Fraktion 5 mit absolutem Äther verrührt, so erhält man zunächst eine klare Lösung, die sich aber bald trübt und in geringer Ausbeute ein gelblichweißes Krystallpulver abscheidet, das nach dem Abpressen auf Ton und

Digitized by Google

Umkrystallisieren aus ziemlich viel siedendem Eisessig in silberglänzenden, dünnen Prismen vom Schmelzp. 220° erscheint. Durch den Mischschmelzpunkt wurde die Identität dieses Stoffes mit der bei der gleichen Temperatur schmelzenden, bei der Dehydrierung des Cholesterylchlorids entstehenden Verbindung bewiesen.

Zur Charakterisierung von Cellulosepräparaten mittels der Drehwertsmethode;

von *Erik Hägglund* und *F. W. Klingstedt.*

Mit 1 Figur im Text.

[Aus dem Institut für Holzchemie der Akademie zu Åbo, Finnland.]

(Eingelaufen am 22. September 1927.)

Die Cellulose kann nach Hess durch Vermittlung ihrer hochdrehenden *Kupferkomplexverbindung* mit großer Genauigkeit charakterisiert werden. Im besonderen sollte das *Drehwertsverfahren in Kupfer-amminlösung* geeignet sein, Cellulosepräparate verschiedener Herkunft zu vergleichen, chemische Veränderung und Beimengungen von Verunreinigungen zu beurteilen und schließlich Reinigungs- und Trennungsoperationen mit der erforderlichen Genauigkeit polarimetrisch zu verfolgen.[1])

Bei der Untersuchung von Cellulosen verschiedener pflanzlicher Herkunft, unter denen sich auch ein Holzzellstoff befand, wurde gefunden, daß einerseits alle Präparate für Baumwollcellulose typische Drehwertskurven zeigen, chemisch also mit Baumwollcellulose identisch sind, und daß andererseits auch hier ein Anzeichen für die chemische Uneinheitlichkeit der Cellulose selbst *nicht* besteht. Diese Einheitlichkeit soll mit der Einschränkung gelten, daß *sehr*

[1]) A. **444**, 287 (1925).

Digitized by Google

geringe Mengen von Fremdsubstanzen, die sich der Erkenntnis durch den Drehwert in Kupferlösung entziehen, der einheitlichen Cellulosesubstanz beigemengt sein könnten.

Die von Hess untersuchte Holzcellulose war ein aus Fichtenholz dargestellter Sulfitzellstoff, der durch Behandlung mit verdünntem Alkali bei Gegenwart von Calciumhypochlorit nach einem nicht näher angegebenen Verfahren gereinigt worden war. Über die Zusammensetzung und Eigenschaften des Zellstoffpräparats wird nichts anderes mitgeteilt, als daß es 88—89 Proc. α-Cellulose enthielt. Auf Grund der Drehwertsmessungen wird behauptet, daß nicht nur der Holzzellstoff, sondern auch dessen in konz. Natronlauge löslicher Anteil chemisch reine Cellulose sein muß.

Dieses Ergebnis mag als ziemlich unerwartet bezeichnet werden, einerseits weil die gebleichten und nur mit verdünntem Alkali behandelten Zellstoffe aus Fichtenholz im allgemeinen auch andere Kohlenhydratbestandteile (Pentosane und Hexosane) als die echte Cellulose enthalten und andererseits weil diese Verunreinigungen bekanntlich mehr oder weniger vollständig durch die Behandlung des Zellstoffs mit 17—18-proc. Lauge entfernt werden und sich eben in dem alkalilöslichen Anteil befinden. Man hätte deshalb erwarten können, daß wenigstens die in der angeführten Arbeit zwar erwähnte, aber nicht reproduzierte Drehwertskurve des in starker Natronlauge löslichen Anteils des Holzzellstoffs, von der entsprechenden Kurve reinster Baumwollcellulose merklich abweichen würde. Da aber keine Abweichung festgestellt werden konnte, so lag, natürlich genügende Empfindlichkeit der Drehwertsmethode angenommen, die Schlußfolgerung nahe, daß die beiden Anteile der Holzcellulose chemisch identisch und nur physikalisch verschieden sind. Um dieses auf Grund der ausgeführten Versuche ganz sicher behaupten zu können, muß jedenfalls in erster Linie vorausgesetzt werden, daß die Begleitstoffe, welche der reinen Cellulose beigemischt sein können, selbst keine optisch aktiven Komplexverbindungen mit hohem Drehungsvermögen bilden, oder, wenn dies der

Digitized by Google

Fall ist, daß die Resultate ihrer wahrscheinlich verschiedenen Drehungswerte zusammen doch beinahe von derselben Größe wie das Drehungsvermögen der wahren Cellulose-Komplexverbindung sind.

Da bis jetzt nicht näher ermittelt worden ist, in welcher Richtung und zu welchem Betrage die verschiedenen Begleitstoffe die Drehwertskurve der reinen Cellulose verändern können, so haben wir dieses Thema in den Kreis unserer Untersuchungen über die Zusammensetzung der Zellstoffe einbezogen und haben in dieser Absicht zunächst das *Drehvermögen des Holzzellstoffs mit demjenigen der Baumwollcellulose verglichen.* Nach der von Hess und Mitarbeitern ausgearbeiteten Methode haben wir die Drehwertskurve eines gebleichten und gereinigten *Sulfitzellstoffs* (sogen. *Edelcellulose*)[1]), des daraus hergestellten *mercerisierten Zellstoffs* und von *Baumwolle* (reinste, entfettete *Verbandwatte*) bestimmt. Wegen der Schwerlöslichkeit des Holzzellstoffs und mit Rücksicht auf die von Hess, Messmer und Ljubitsch[2]) gewählten Konzentrationen desselben Präparates wurden die Lösungen auf einen Kupfergehalt von 4 MMolen eingestellt.

Durch eine rein chemische Untersuchung, über deren Einzelheiten im Versuchsteil näher berichtet wird, haben wir versucht, soweit dies bis jetzt möglich ist, die Zusammensetzung der untersuchten Stoffe genau festzustellen. Dabei haben wir folgendes Ergebnis erhalten:

Die *Baumwolle* enthielt 0,2 Proc. Aschenbestandteile und 95,2 Proc. sogen. *α-Cellulose* in der Trockensubstanz. Die Kupferzahl, nach Schwalbe-Hägglund bestimmt, war 0,5. Die Baumwolle enthielt keine furfurolbildenden Verbindungen, und in dem aus ihr erhaltenen Zucker konnten keine anderen Hexosen als die *Glykose* erfaßt werden.

Der *Holzzellstoff* enthielt 0,3 Proc. Aschenbestandteile und 87,7 Proc. *α-Cellulose.* Für die Kupferzahl fanden wir den Wert 1,6. In der aschefreien Trockensubstanz wurden

[1]) Wir danken Hrn. Dr. Opfermann für die freundliche Überlassung dieses Präparates.

[2]) A. 444, 306 (1925).

Digitized by Google

1,9 Proc. *Xylan* und 3,2 Proc. *Mannan* nebst geringen Mengen von *Ligninr*ückständen (0,4 Proc.) nachgewiesen. Somit bestand der in der Kupferamminlösung lösliche Anteil des Zellstoffs aus rund 95 Proc. „echter" Cellulose und 5 Proc. anderen Kohlenhydraten.

Da man annehmen könnte, daß nur die wahre Cellulose sich unter Komplexbildung lösen würde, während sich die Begleitstoffe wieder in den verhältnismäßig geringen, aber immer vorkommenden unlöslichen Anteilen anhäufen, haben wir die durch Filtrieren abgeschiedenen schwer- oder unlöslichen Rückstände besonders untersucht. Da nur sehr bescheidene Mengen zur Verfügung standen, konnten wir vorläufig keine gründliche Untersuchung über die Zusammensetzung dieser Rückstände ausführen. Doch konnte sicher festgestellt werden, daß der schwerlösliche Anteil *kein* Xylan und wenn überhaupt, jedenfalls *sehr wenig* Mannan enthielt.

Der *mercerisierte Zellstoff* enthielt weder analytisch nachweisbares Pentosan noch Mannan. Bei seiner Herstellung wurde ein Verfahren angewendet, welches nach unserer Erfahrung geeignet ist, die Begleitstoffe durch einmalige Alkalibehandlung von der Cellulose quantitativ zu trennen.[1])

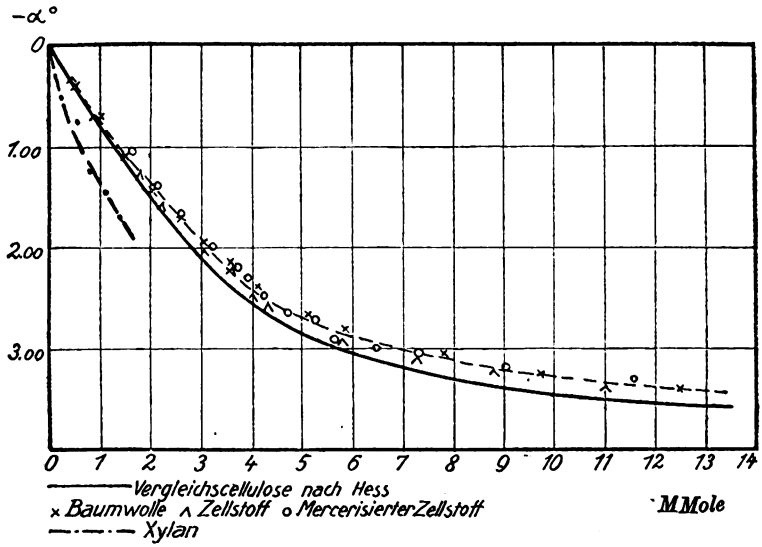
Wie aus der Figur (S. 30) ersichtlich ist, zeigen die Drehwertskurven der drei untersuchten Stoffe fast vollkommene Übereinstimmung untereinander. Mit der entsprechenden Drehwertskurve des Hessschen Standardpräparates, des aus krystallisiertem Celluloseacetat erhaltenen Kohlenhydrats verglichen[2]), tritt bei unseren Kurven der typische Verlauf von Cellulosekurven deutlich hervor, nur liegen die Drehwerte etwas tiefer. Wenn wir die mittlere prozentuale Abweichung unserer vollständigen, auf gleiche Temperatur reduzierten Messungsreihen von den Drehwerten des Standardpräparates bestimmen, so finden wir für die

[1]) Pappers- o. Trävarutidskr. för Finland 1927, Heft 5.

[2]) Zur Konstruktion der Vergleichskurve haben wir die für 20° angegebenen Drehwerte auf S. 308 der erwähnten Abhandlung benutzt.

Digitized by Google

Baumwolle — 7,68, für den Holzzellstoff — 5,16 und für den mercerisierten Zellstoff — 7,49.[1]) Die für die untersuchte Baumwolle und den mercerisierten Zellstoff gefundenen Werte stimmen somit sehr gut überein. Die unbeschränkte Richtigkeit der Interpretation von Hess vorausgesetzt, können wir also sagen, daß der alkaliresistente Anteil des Holzzellstoffs, die sogen. *α-Cellulose*, und die



Baumwolle chemisch identisch sind. Die Drehungswerte des unbehandelten Zellstoffs liegen zwar etwas höher, doch können wir mit Rücksicht auf die von uns erreichte Meß-

[1]) Im Vergleich mit der von Hess und Messmer für die Baumwolle und den Holzzellstoff gefundenen prozentualen Abweichung der Drehwerte sind die von uns erhaltenen, entsprechenden Abweichungen relativ groß. Da wir bei dieser ersten Untersuchung nicht in der Lage waren, die Drehung der Vergleichscellulose von Hess und Messmer mit unserer Apparatur zu messen, so sind wir über die Ursache der Unstimmigkeiten vorläufig nicht im klaren; in bezug auf die Ergebnisse unserer analytischen Untersuchung der gemessenen Stoffe scheint uns doch ziemlich wahrscheinlich zu sein, daß die Diskrepanz hauptsächlich in irgendwelchen Verschiedenheiten methodischer oder apparativer Art wurzelt.

Digitized by Google

genauigkeit diesem Unterschied keinen allzu großen Wert beimessen. Jedenfalls scheinen die analytisch erfaßten Begleitstoffe, das *Xylan* und das *Mannan*, eine kleine *Drehungserhöhung* zu bedingen. Eine solche Einwirkung der beigemengten Stoffe wäre verständlich, wenn auch sie stark linksdrehende Kupferkomplexverbindungen zu bilden vermögen. Wir haben in dieser Beziehung jetzt nur aus Roggenstroh isoliertes Xylan kurz untersucht und haben dabei auch feststellen können, daß dieses Kohlenhydrat in Kupferamminlösung eine höhere Linksdrehung als die Baumwollcellulose besitzt. Wie das Mannan des Holzes sich verhalten mag, können wir noch nicht angeben, möchten aber nur hervorheben, daß wenn die Drehung dieses Kohlenhydrats kleiner oder von umgekehrter Richtung ist[1]) als die der Cellulose, so kann es offenbar eintreffen, daß der gesamte Drehungseffekt der Begleitstoffe bei geeigneten Mischungsverhältnissen den für die Cellulose charakteristischen Betrag erreicht. Unter solchen Umständen würde man also allein aus den Drehwertsmessungen die Homogenität und den Reinheitsgrad des Zellstoffs gar nicht oder nur schlecht beurteilen können, was ja in dem von uns untersuchten Falle eben zum Vorschein kommt. Solange der Einfluß verschiedener Begleitstoffe auf die Drehung der Cellulose noch nicht klargestellt ist, muß „das Drehwertsverfahren als allgemeines Mittel zur chemischen Charakterisierung von Cellulosepräparaten“ mit entsprechender Vorsicht angewendet werden.

Beschreibung der Versuche.

A. Analytische Untersuchung der Cellulosepräparate.

I. *Baumwolle.*

Die als Vergleichspräparat angewendete Baumwolle war reine Verbandwatte, deren Trockensubstanz 0,19 Proc. Aschenbestandteile enthielt.

[1]) In einer jüngst erschienenen Abhandlung [A. 456, 201 (1927)] hat M. Lüdtke gezeigt, daß die Mannane des Steinnußsamens rechtsdrehende Kupferkomplexverbindungen bilden.

Digitized by Google

Um den Gehalt an *α-Cellulose* zu bestimmen, wurde die Baumwolle mit der 20fachen Menge 17,5-proc. Natronlauge gut durchgeknetet, die breiige Masse nach einer Stunde durch einen Jenaer Glasfiltertiegel filtriert und die ungelöste Cellulose mit reichlichen Mengen destillierten Wassers so lange bei Zimmertemperatur gewaschen, bis im Filtrat kein Alkali mit Phenolphtalein mehr nachgewiesen werden konnte. Nach dem Trocknen bei 105°, bis zur Gewichtskonstanz, erhielten wir aus 5 g Baumwolle, was 4,728 g Trockensubstanz entspricht, 4,4980 und 4,5016 g alkaliunlösliche Cellulose. Der Gehalt an *α-Cellulose* machte somit im Mittel 95,17 Proc. aus.

Die Destillation von 5 g Baumwolle mit 13-proc. Salzsäure nach Tollens ergab ein Destillat (180 ccm), in dem wir weder mit Barbitursäure noch mit Phloroglucin Furfurol nachweisen konnten.

Um zu ermitteln, ob die Baumwolle vollständig mannanfrei war, wendeten wir die von uns früher ausgearbeitete Methode der Mannosebestimmung in glucosereichen Zuckergemischen an.[1]) Die Baumwolle wurde in 72-proc. Schwefelsäure gelöst und nach 24stündigem Stehen in verdünnter Lösung vollständig verzuckert. In dem erhaltenen Präparat wurde der Zuckergehalt nach Bertrand bestimmt. Es enthielt 76,53 Proc. Zucker, als Glucose berechnet. In der Lösung des Baumwollzuckers entstand beim Zufügen von Phenylhydrazin kein Niederschlag von Mannosehydrazon. Dies beweist, daß das Hydrolysat nur weniger als etwa 3 Proc. Mannose enthalten konnte. Um festzustellen, ob überhaupt Mannose vorhanden war, führten wir die quantitative Bestimmung in der Weise aus, daß wir eine genau abgewogene Zuckermenge mit einer bestimmten Menge von 96-proc. Mannose versetzten und sodann das Zuckergemisch analysierten.

Baumwollzucker, als 100-proc. gerechnet	4,1034	g
Mannose „ „ „	0,2258	„
Totale Zuckermenge	4,3292	„
Mannosehydrazon	0,2464	„
Hydrazonausbeute	5,7	Proc.
Mannose gefunden	5,1	„
Mannose aus der Einwage berechnet . .	5,2	„

Der Zucker erwies sich also als mannosefrei.

II. *Zellstoff.*

Der Feuchtigkeitsgehalt des Holzzellstoffs machte 5,25 Proc. und der Aschengehalt der Trockensubstanz 0,32 Proc. aus.

Der Ligningehalt wurde durch Behandlung des Zellstoffs mit hochkonz. Salzsäure bestimmt. Nach 24stündigem Stehen wurde die Mischung mit destilliertem Wasser verdünnt, die Lösung durch einen Goochtiegel filtriert, der Niederschlag mit heißem Wasser säurefrei

[1]) Cellulosech. 5, 58 (1924).

Digitized by Google

gewaschen und bei 105° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Als Mittel von zwei Analysen bekamen wir 0,42 Proc. Lignin in der aschefreien Trockensubstanz.

Das Reduktionsvermögen des Zellstoffs wurde nach Schwalbe-Hägglund bestimmt. Für die Kupferzahl erhielten wir als Mittel aus zwei Parallelproben den Wert 1,61.

Für die Bestimmung des Gehalts an α-Cellulose wurde 5 g Holzzellstoff, was 4,7375 g absolut trockner Substanz entspricht, wie oben mit konz. Natronlauge behandelt. Der Rückstand aus zwei Analysen machte 4,1549 und 4,1532 g aus, was 87,70 und 87,67 Proc. oder im Mittel 87,69 Proc. entspricht.

Um den Xylangehalt zu bestimmen, wurde der Zellstoff der Destillation mit Salzsäure nach Tollens unterworfen und das entstandene Furfurol im Destillat mit Barbitursäure niedergeschlagen. Da bei dieser Destillation allmählich auch Oxymethylfurfurol aus dem Zellstoff entsteht und da diese Verbindung, besonders wenn sie in etwas größerer Menge im Destillat anwesend ist, durch die Barbitursäure mitgefällt werden kann[1]), suchten wir, um diese Störung möglichst zu beseitigen, die Destillation so auszuführen, daß das Destillat hauptsächlich nur Furfurol enthalten konnte. Um den Verlauf der Furfurolbildung näher zu untersuchen, destillierten wir 2,2 g Zellstoff mit 12-proc. Salzsäure und fingen das Destillat in Fraktionen von je 30 ccm auf. Diese wurden mit Phloroglucinlösung versetzt und stehen gelassen, bis der Niederschlag sich gut abgesetzt hatte. Aus dessen Farbe konnte festgestellt werden, daß das gesamte Furfurol mit 180 ccm Destillat übergegangen war.[2]) Sodann wurde die Destillation und die Ausfällung mit Barbitursäure in quantitativer Weise durchgeführt.

Subst. (wasser-, asche- und ligninfrei)	2,1839 g	5,9532 g
Destillat + 50 ccm Barbitursäurelösung	260 ccm	230 ccm
Niederschlag	0,0514 g	0,1564 g
Furfurol	0,0254 g	0,0742 g
Furfurol	1,16 Proc.	1,25 Proc.

Wenn die so bestimmte Furfurolmenge nach den Tabellen von Kröber auf Xylan und Pentosan umgerechnet wird, so erhält man für den Gehalt an diesen Stoffen folgende Werte, die sich auf den Kohlenhydratanteil des Holzzellstoffs beziehen.

Xylan	1,81 Proc.	Pentosan	2,01 Proc.
	1,93 „		2,13 „
Im Mittel	1,87 „		2,07 „

Die Bestimmung des *Mannans* erfolgte nach der früher erwähnten Methode in dem festen Zucker, welchen wir aus 40 g Holzzellstoff durch Verzuckerung mit Schwefelsäure erhalten hatten. Der Zucker-

[1]) W. Gierisch, Cellulosech. 6. 61 (1925).

[2]) Vgl. F. W. Klingstedt, Z. a. Ch. 66, 159 (1925).

Digitized by Google

gehalt des Präparates war 78,13 Proc. als Glucose gerechnet. Beim Zufügen von Phenylhydrazin zur alkoholischen Lösung des Zuckers entstand nach 24 Stunden etwas Mannosephenylhydrazon. Die erhaltene Menge war jedoch derart gering, daß der Mannosegehalt des Zuckers nicht direkt nach der angegebenen Methode ermittelt werden konnte. Die Mannosebestimmung führten wir deshalb in derselben Weise wie im obigen Fall aus.

Holzzellstoff-Zucker, als 100-proc. gerechnet	4,0008 g	4,0383 g
Mannose	0,1000 „	0,1000 „
Totale Zuckermenge	4,1008 „	4,1383 „
Mannose-phenylhydrazon	0,2766 „	0,2656 „
Hydrazonausbeute	6,75 Proc.	6,42 Proc.
Mannose, gefunden	5,65 „	5,51 „
Mannose, aus der Einwage berechnet . . .	2,44 „	2,42 „
	3,21 „	3,09 „
Mannose im Zellstoff-Zucker	3,29 „	3,17 „
	Im Mittel 3,23 „	

III. *Mercerisierter Zellstoff.*

Der Holzzellstoff wurde mit 17,5-proc. Natronlauge mercerisiert, wobei wir 200 ccm Lauge auf 5 g Zellstoff unter gutem, einmal wiederholtem Durchkneten 1 Stunde einwirken ließen. Nachher wurde filtriert, das Alkali mit destilliertem Wasser vollständig weggewaschen und der Stoff bei 95° bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

3,2 und 4,5 g der erhaltenenen *α-Cellulose* wurden mit Salzsäure destilliert, bis ein Destillat von 180 ccm übergegangen war. In diesem Destillat erzeugte die Barbitursäure keinen Niederschlag.

In der alkoholischen Lösung des aus dem mercerisierten Stoff dargestellten Zuckers entstand beim Zufügen von Phenylhydrazin kein Hydrazon und als wir etwa 5 g Zucker, der 87,73-proc. war, mit rund 100 mg Mannose versetzten, bekamen wir nur eine ganz kleine Menge des betreffenden Hydrazons. Der Mannosegehalt des Zuckers mußte also sehr gering sein. Durch die Analyse von Gemischen, die noch mehr Mannose enthielten, stellte sich unzweideutig heraus, daß der Zucker mannosefrei und demnach die mercerisierte Cellulose mannanfrei war.

Zucker aus α-Zellstoff	4,6021 g	4,4444 g	4,7632 g
Mannose	0,3295 „	0,3301 „	0,3325 „
Totale Zuckermenge	4,9316 g	4,7745 g	5,0957 g
Mannosehydrazon . .	0,4114 g	0,4046 g	0,4492 g
Hydrazonausbeute . .	8,34 Proc.	8,47 Proc.	8,82 Proc.
Mannose, gefunden .	6 5 „	6,6 „	6,8 „
Mannose, aus der Einwage berechnet .	6,7 „	6,9 „	6,5 „
Diff.	− 0,2 Proc.	− 0,3 Proc.	+ 0,3 Proc.

Digitized by Google

IV. *Xylan.*

Das Xylan wurde nach der Vorschrift von Heuser[1]) aus Roggenstroh isoliert. Es wurde gegen reines Wasser tagelang dialysiert, mit Alkohol ausgewaschen und bei 30° getrocknet. Das so erhaltene Präparat war ein hellgraues Pulver, daß 11,03 Proc. Feuchtigkeit und 2,9 Proc. Asche enthielt.

Der wahre Xylangehalt wurde, wie früher angegeben, durch Destillation mit Salzsäure ermittelt.

Rohxylan, trocken u. aschefrei	0,2058 g	0,1832 g
Destilllat + Barbitursäurelösung	230 ccm	230 ccm
Niederschlag	0,2318 g	0,2060 g
Furfurol	0,1093 „	0,0973 „
Xylan	0,1693 „	0,1508 „
Xylan auf trockne u. aschefreie Subst. ber.	82,3 Proc.	82,3 Proc.

B. Drehwertsmessungen.

Für die polarimetrische Untersuchung der Zellstoffe wurden Lösungen angewendet, welche in 100 ccm 1000 MMole Ammoniak, 20 MMole Natriumhydroxyd und 4 MMole Kupfer, bzw. Cellulose enthielten. Das Kupferhydroxyd stellten wir aus reinem Kupfersulfat durch Einwirkung von etwa 2-normalem Ammoniak auf die heiße gesättigte Lösung des Sulfats und Behandlung des so erhaltenen, gut ausgewaschenen Niederschlags mit 10-proc. Kaliumhydroxydlösung nach Habermann dar.[2]) Die Herstellung der Ausgangslösungen wurde bei einem etwas höheren Kupfergehalt als 4 MMole und bei Zellstoffüberschuß vorgenommen, um eine an Cellulose sicher gesättigte Lösung zu bekommen. Der Zellstoff wurde kurze Zeit mit der Kupferamminlösung auf der Maschine geschüttelt. Die Lösungen, welche stets etwas ungelöste Substanz enthielten, wurden durch Asbestfilter in Wasserstoffatmosphäre geklärt. In den Lösungen bestimmten wir dann sofort den Kupfer- und Cellulosegehalt.

Das Kupfer wurde elektrolytisch unter Anwendung einer rotierenden Kathode abgeschieden. Die Cellulose wurde sofort nach dem Filtrieren aus 25 ccm der Lösung mit 50-proc. Essigsäure ausgefällt, durch ein Schottsches Glasfilter, das mit Asbest belegt war, filtriert, mit Wasser vollständig ausgewaschen und bei 105° getrocknet. In jedem Fall wurden zwei Parallelbestimmungen ausgeführt; sie zeigten stets sehr gute Übereinstimmung untereinander.

Aus den drei verschiedenen Präparaten erhielten wir nach erforderlicher Verdünnung der analysierten Ausgangslösungen folgende Hauptlösungen:

---

[1]) J. pr. **103**, 69 (1921). [2]) Z. a. Ch. **50**, 318 (1906).

Digitized by Google

Baumwolle	MMole	Cu	4,00	Cellulose	5,09
Holzzellstoff	„	„	4,00	„	4,45
Merc. Holzzellstoff . .	„	„	4,00	„	5,26

Durch Verdünnung der Hauptlösung mit der Kupferamminlösung von entsprechendem Kupfergehalt stellten wir die für die Messungen der Drehung nötigen celluloseärmeren Fraktionen dar.

Ein Teil der Hauptlösung wurde mit der natronhaltigen Ammoniaklösung bis auf 4 MMole Cellulose verdünnt. Aus der so erhaltenen Lösung wurde weiter ein Teil mit festem Kupferhydroxyd versetzt und der Kupfergehalt elektrolytisch bestimmt. Die so hergestellten, kupferreichsten Lösungen hatten folgende Zusammensetzung:

Baumwolle	MMole	Cellulose	4,00	Cu	12,47
Holzzellstoff	„	„	4,00	„	11,02
Merc. Holzzellstoff . .	„	„	4,00	„	11,55

Mit Hilfe der beiden 4 MMole Cellulose enthaltenden Lösungen von verschiedener Kupferkonzentration wurden die bei den Messungen benutzten Lösungen mit konstantem Cellulosegehalt hergestellt.

Selbstverständlich haben wir bei allen Operationen versucht, den Luftsauerstoff durch Verdrängung mit reinem Wasserstoff möglichst fernzuhalten.

Zur Messung der Drehwerte stand ein großer Polarisationsapparat nach Landolt mit Noniusablesung auf 0,01° und verstellbarem Halbschatten zur Verfügung. Als Lichtquelle diente eine Hanausche Quarzquecksilberlampe. Als vorgeschaltetes Lichtfilter benutzten wir eine genügend konz. kohlenhydratfreie Kupferamminlösung und durch spektroskopische Prüfung wurde ermittelt, daß nur die Quecksilberlinie $\lambda = 4358$ ÅE. wirksam war. Um die Ablesung der Drehwerte bei genügender Lichtstärke vornehmen zu können, wurde eine Schichtdicke der Lösungen von 0,2 dm gewählt. Die in den folgenden Tabellen angeführten Drehungswinkel sind Mittel aus mindestens je sechs Einzelablesungen mit dem durchschnittlichen Fehler von $\pm$ 0,02° für die verdünnten und $\pm$ 0,04° für die kupferreicheren Lösungen. Um einen unmittelbaren Vergleich mit den von Hess und seinen Mitarbeitern gefundenen Drehungswerten anstellen zu können, sind die Drehungswinkel auf die von ihm benutzte Rohrlänge von 0,5 dm umgerechnet worden.

Das Xylan ist in Kupferamminlösung bedeutend schwieriger löslich als die Cellulose. Die Kupferlösung mit etwa 6,5 MMole Kupfer in 100 ccm wurde mit überschüssigem Xylan geschüttelt und die Lösung durch Zentrifugieren geklärt. Die Lösung, welche nach der Analyse 6,32 MMole Kupfer enthielt, wurde auf einen Kupfergehalt von 4 MMolen eingestellt. 30 ccm dieser Lösung neutralisierten wir mit Schwefelsäure und bestimmten sodann den Xylangehalt in üblicher Weise. Aus zwei Destillationen erhielten wir 71,6 und 71,9 mg Niederschlag mit Barbitursäure, was im Mittel 34,7 mg Furfurol und 53,9 mg

Digitized by Google

Xylan entspricht. Die Ausgangslösung enthielt somit 1,36 MMole Xylan.

Baumwolle.

MMole Cu	MMole $C_6H_{10}O_5$	$-\alpha$ 18° beob.	Vergleichs-cellulose $-\alpha$ 20° beob.	Diff. $\Delta\alpha$ 20°
4,00	0,51	0,38	0,40	0,02
4,00	1,02	0,70	0,77	0,08
4,00	1,53	1,08	1,16	0,09
4,00	2,04	1,40	1,50	0,11
4,00	2,55	1,73	1,84	0,12
4,00	3,05	1,95	2,11	0,18
4,00	3,56	2,20	2,37	0,19
4,00	5,09	2,65	2,86	0,23
3,14	4,00	2,00	2,17	0,19
4,08	4,00	2,40	2,56	0,18
5,21	4,00	2,70	2,91	0,23
5,84	4,00	2,80	3,04	0,26
7,81	4,00	3,05	3,31	0,28
9,67	4,00	3,23	3,46	0,25
12,47	4,00	3,38	3,56	0,20

Holzzellstoff.

MMole Cu	MMole $C_6H_{10}O_5$	$-\alpha$ 20° beob.	Vergleichs-cellulose	Diff. $\Delta\alpha$ 20°
4,00	0,45	0,33	0,35	0,02
4,00	0,89	0,68	0,70	0,02
4,00	1,78	1,23	1,35	0,12
4,00	2,23	1,55	1,64	0,09
4,00	3,12	2,05	2,16	0,11
4,00	3,56	2,28	2,37	0,09
4,00	4,01	2,48	2,55	0,07
4,00	4,45	2,55	2,70	0,15
3,60	4,00	2,28	2,39	0,11
4,34	4,00	2,53	2,68	0,15
5,82	4,00	2,88	3,04	0,16
7,31	4,00	3,05	3,25	0,20
8,79	4,00	3,18	3,39	0,21
11,02	4,00	3,37	3,52	0,15

Digitized by Google

Die Lösung hatte eine grünblaue Farbe und absorbierte folglich ziemlich stark die violette Quecksilberlinie, weshalb die Ablesungen mit nicht allzu großer Genauigkeit gemacht werden konnten. Die Lösungen mit größerem Kupfergehalt als 4 MMole waren gar zu undurchlässig gegen das angewendete Licht, um untersucht werden zu können.

Merc. Holzzellstoff.

MMole Cu	MMole $C_6H_{10}O_5$	$-\alpha\ 20^0$ beob.	Vergleichscellulose	Diff. $\Delta\ \alpha\ 20^0$
4,00	1,58	1,05	1,21	0,16
4,00	2,10	1,43	1,58	0,15
4,00	2,63	1,70	1,90	0,20
4,00	3,16	1,98	2,19	0,21
4,00	3,68	2,23	2,44	0,21
4,00	4,21	2,48	2,62	0,14
4,00	4,73	2,63	2,79	0,16
4,00	5,26	2,80	2,93	0,13
3,04	4,00	1,95	2,11	0,16
3,89	4,00	2,28	2,51	0,23
5,59	4,00	2,87	3,00	0,13
6,44	4,00	3,00	3,15	0,15
7,30	4,00	3,05	3,25	0,20
9,00	4,00	3,18	3,41	0,23
11,55	4,00	3,30	3,53	0,23

Xylan.

MMole Cu	MMole $C_5H_8O_4$	$-\alpha\ 20^0$ beob.
4,00	0,27	0,48
4,00	0,55	0,73
4,00	0,81	1,23
4,00	1,09	1,43
4,00	1,36	1,68

Digitized by Google

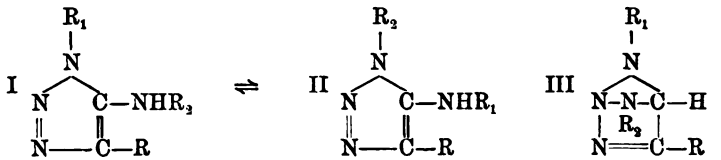
Intramolekulare Umlagerung der 5-Amino-1,2,3-triazole;

von *Otto Dimroth* und *Walter Michaelis.*

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

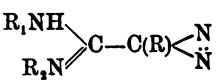
(Eingelaufen am 26. September 1927).

Vor einer Reihe von Jahren hatte der eine von uns gefunden[1]), daß Triazolderivate vom Typus I bei höheren Temperaturen oder durch Lösungsmittel reversibel in Isomere II umgelagert werden, wobei Geschwindigkeit der Umlagerung und Gleichgewicht weitgehend von den Substituenten abhängen.



Mit dieser Isomerie beschäftigten sich neuerdings in zwei Arbeiten P. K. Dutt[2]) und H. W. Carnelley und P. K. Dutt[3]), sie stellen meinen Formeln eine dritte Konstitutionsformel (Endiminoformel) III entgegen.

Zunächst bespricht Dutt den Reaktionsmechanismus; er schreibt mir zu, ich wolle die Umlagerung durch die Annahme der intermediären Bildung einer Diazoverbindung $R_1NH.C(NHR_2):CR.N:NOX$ erklären und bestreitet die Richtigkeit dieser Hypothese. Er hat in meiner Abhandlung wohl nur die Formeln und nicht den zugehörigen Text gelesen, in welchem ich diesen Mechanismus bespreche und *ausdrücklich ablehne*: „es ist also die Hypothese einer intermediären Addition und Abspaltung zu verwerfen". Zum Verständnis der Umlagerung und um die bei der Isomerisation der Oxytriazole und Aminotriazole bestehende Analogie zu erklären, nahm ich vielmehr die intermediäre Bildung eines *Diazomethanderivates*

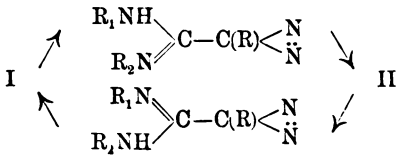


[1]) A. 364, 183 (1909); A. 373, 336 (1910).

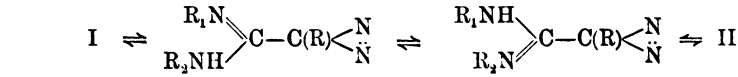
[2]) Soc. 123, 265 (1923). [3]) Soc. 125, 2476 (1924).

Digitized by Google

an, das zwischen I und II eingeschaltet zu denken ist. Die Tatsache der Tautomerie der Amidine setzte ich dabei als bekannt voraus. In der zweiten Abhandlung beziehen sich Carnelley und Dutt, ohne von der ersten Kritik etwas zurückzunehmen, auf diese Hypothese und formulieren sie in folgender Weise:



Meine Auffassung wird dadurch nicht richtig wiedergegeben, es wäre vielmehr zu schreiben:



Carnelley und Dutt bemerken dazu, es sei schwer, diese Erklärung als richtig anzunehmen, da I und II sich beim Kochen mit alkoholischem Natriumäthylat ohne Stickstoffentwicklung umlagern, während Diazoessigester bei dieser Behandlung in *Glykokollester* verwandelt werde.

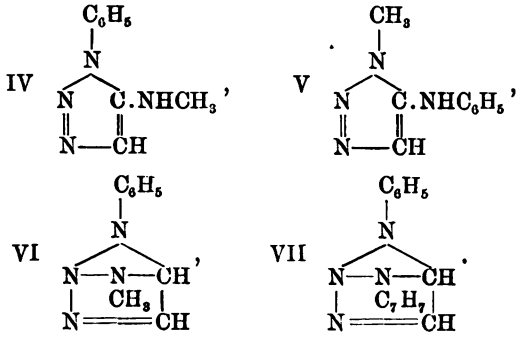
Diese Behauptung ist jedoch unrichtig, Natriumäthylat wirkt bekanntlich vielmehr auf Diazoessigester schon in der Kälte in der Weise ein, daß sich zwei Moleküle zum *Dihydro-tetrazin-dicarbonsäureester* kondensieren. An Stelle dieser Bimerisation des Diazoessigesters tritt nun bei dem von mir als Zwischenprodukt angenommenen Diazoacetamidin der *intramolekular* verlaufende Ringschluß. Dieser Einwand von Carnelley und Dutt ist also hinfällig.

Was nun die Existenz der *3,5-Imino-1,2,3-dihydrotriazole* III anbelangt, so ist zu sagen, daß Carnelley und Dutt in keinem Falle ein *drittes Isomeres*, das dann doch notwendigerweise existieren müßte, isoliert haben. Bei dem 1-Phenyl-5-anilino-1,2,3-triazol, bei welchem $R_1 = R_2$ und demnach I mit II identisch wird, fehlt, wie ich gezeigt habe, die Isomerie, eine Tatsache, die nach der Duttschen Formulierung unverständlich bliebe.

Ich hatte gefunden, daß sich *1-Phenyl-5-chlor-1,2,3-triazol* unter gelinden Bedingungen mit Methylamin zum *1-Phenyl-5-methylamino-1,2,3-triazol* IV umsetzt, andererseits *1-Methyl-5-chlortriazol* mit Anilin unter ebenfalls gelinden Bedingungen zum *1-Methyl-5-anilino-1,2,3-triazol* V, sowie

Digitized by Google

daß sich IV beim Kochen mit Pyridin in V umlagert. Die Formel IV will Dutt akzeptieren, V aber lehnt er ab und will sie durch die Endiminoformel VI ersetzen:



Zur Begründung führt er folgenden Versuch an: Er behandelt *1-Phenyl-5-chlor-triazol-4-carbonsäureester* mit p-Toluidin, verseift den Ester und spaltet aus der Carbonsäure durch Erhitzen auf 150—160° Kohlendioxyd ab, andererseits läßt er auf *1-p-Tolyl-5-chlor-triazol-4-carbonsäureester* Anilin einwirken und entfernt unter denselben gewaltsamen Bedingungen die Carboxylgruppe; auf beiden Wegen erhielt er *ein und dieselbe Substanz*, der er die Endiminoformel VII gibt. Es ist zu erwarten, daß dabei die den Formeln I und II entsprechenden Isomeren zuerst gebildet werden, daß sie sich aber bei der hohen Temperatur ineinander umlagern, so daß bei beiden Reaktionen dasselbe Gleichgewichtsgemenge entsteht. In welchem Mengenverhältnis dabei die Isomeren entstehen, ob etwa eines völlig überwiegt, läßt sich nicht voraussagen. Zudem werden diese Isomeren einander sehr ähnlich und schwer zu trennen sein. Die Tatsache, daß auf beiden Wegen ein und dieselbe Substanz isoliert wurde, sagt also nichts für die Endiminoformel.[1])

[1]) Durch Erwärmen von p-Toluidin mit 1,4-Di-phenyl-5-chlortriazol, andererseits von Anilin mit 1-p-Tolyl-4-phenyl-5-chlortriazol bekamen Carnelley und Dutt ein Gemisch von zwei sich wechselseitig umlagernden Isomeren, und zwar in beiden Fällen dasselbe Gemenge, ein Ergebnis, das unseren Erwartungen entspricht. Ihre Ver-

Digitized by Google

Zugunsten der letzteren führt Dutt noch an, daß die Substanz kein Acetylderivat und kein Nitrosamin gebe. Beide negative Versuche wollen nicht viel besagen. Denn der Acetylierungsversuch wurde durch Kochen mit Essigsäureanhydrid ausgeführt, während das ganz analog gebaute *1,4-Di-phenyl-5-toluido-triazol*, wie Carnelley und Dutt in der zweiten Abhandlung selbst mitteilen, nicht durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, sondern nur durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid acetyliert wird. Die Iminogruppe ist in diesen Triazolen recht schwer acetylierbar. Salpetrige Säure wirkt nach Dutts Versuchen tatsächlich auf seine Substanz ein, nur konnte er kein reines Produkt erhalten, das die Liebermannsche Reaktion gibt.

Dutt untersuchte dann die schon von mir beschriebene Nitrosoverbindung des *5-Anilinotriazols*, das er als Endiminoverbindung formuliert und behauptet auf Grund sehr unzulänglicher Versuche, die ursprünglich farblose und in Alkali farblos lösliche Substanz gebe bei längerer Belichtung im Sonnenlicht ein grünlich gelbes Isomeres, das sich in Alkali rot löst. Das vermeintliche Isomere wurde aber nicht rein hergestellt und nicht analysiert; ich halte es für sehr wohl möglich, daß es sich nur um eine farbige Verunreinigung handelt. Bei der Veränderung beim Belichten, die, was Dutt nicht erwähnt, wesentlich dann erfolgt wenn der Nitrosoverbindung noch Salzsäure anhaftet, tritt intensiver Geruch nach Isonitril auf, ein Zeichen weitgehender Zersetzung. So kann eine Diskussion der von Dutt aufgestellten, ohnehin völlig unwahrscheinlichen Konstitutionsformeln der beiden vermeintlichen isomeren Nitrosoverbindungen und ihrer Salze unterbleiben.

Wir können in den beiden Abhandlungen von Dutt keine einzige Tatsache finden, welche Grund gibt, die von mir aufgestellten Formeln zu ändern und die Existenz einer dritten Art von Isomeren anzunehmen. Immerhin schien es

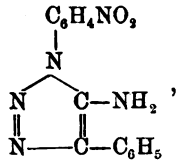
suche über die Einwirkung von salpetriger Säure und Salpetersäure auf diese Substanzen sind noch zu unfertig, um Schlüsse aus ihnen zu ziehen.

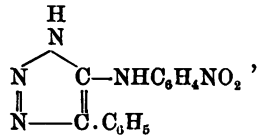
Digitized by Google

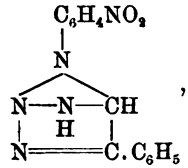
uns erwünscht, noch durch weitere positive Versuche unsere Formeln auf einem neuen Wege sicherzustellen.

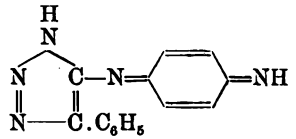
Zu diesem Zwecke stellten wir aus p-Nitrophenylazid und Benzylcyanid das *1-p-Nitrophenyl-4-phenyl-5-aminotriazol* VIII her. Daß es diese Konstitution hat und nicht etwa eine Endiminoverbindung X ist, folgt daraus, daß es sich in ein Diazoniumsalz überführen läßt, das mit β-Naphtol kuppelt.

Dies Triazol wird durch Schmelzen in ein Isomeres umgelagert, dem wir nach Analogie unserer früheren Formulierungen die Formel IX geben. Es ist, wie alle am Ringstickstoff nicht substituierten Triazole, in Alkali löslich.

VIII 

IX 

X 

XI 

Durch Reduktion der beiden Nitroverbindungen erhält man die entsprechenden Amine. Das aus IX erhaltene Amin lagert sich beim Schmelzen teilweise in das Amin um, das aus der Nitroverbindung VIII erhalten wurde. Ein drittes Isomeres wurde nicht gefunden. Daß die Verbindung IX tatsächlich diese Konstitution hat und nicht etwa die Struktur der Endiminoverbindung X, geht daraus hervor, daß das aus ihr durch Reduktion erhaltene Amin sich leicht zu einem Chinonimin oxydieren läßt, dem nur die Formel XI zukommen kann. Die Endiminoverbindung könnte unmöglich in dieser Weise dehydrierbar sein. Das Amin aus VIII ist, wie zu erwarten, nicht dehydrierbar.

Da nach allen Erfahrungen auf diesem Gebiete die Isomerisationen der Aminotriazole alle nach einem und demselben Schema vor sich gehen, halten wir an unseren

Digitized by Google

Formulierungen fest und negieren die Existenz eines dritten Typus von Isomeren von der Konstitution der Endimino-dihydro-triazole.

Beschreibung der Versuche.

1-p-Nitrophenyl-4-phenyl-5-amino-1,2,3-triazol (VIII).

49 g p-Nitrophenylazid in 250 ccm Methanol gelöst, werden zu einer Lösung von 35 g Benzylcyanid in 150 ccm Natriumethylat aus 7 g Natrium gegeben. Die Reaktion setzt sofort ein, zum Schluß wird noch einige Zeit erhitzt. Aus der tiefroten Lösung scheidet sich das Triazol in weißen Krystallen aus, die aus Methanol umkrystallisiert werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 182°.

3,768 mg Subst.: 0,830 ccm N (24°, 753 mm).
$C_{14}H_{11}O_2N_5$ Ber. N 24,96 Gef. N 25,09.

Die Verbindung hat schwach basische Eigenschaften, sie löst sich in starker Salzsäure, beim Erkalten krystallisiert das Chlorid aus, das durch Wasser hydrolytisch gespalten wird.

Zur Diazotierung löst man 0,5 g Amin in 50 ccm rauchender Salzsäure, beim Erkalten scheidet sich das Chlorid ab. In diese Suspension gibt man bei — 5° tropfenweise einen kleinen Überschuß von Natriumnitritlösung und rührt etwa $^1/_2$ Stunde; man erhält dann eine klare gelbe Lösung, die beim Verdünnen mit Eiswasser kein Amin mehr abscheidet. Diese stark verdünnte Lösung trägt man zur Kupplung in die berechnete Menge alkalischer β-Naphtollösung ein. Der Azofarbstoff fällt quantitativ als tiefroter Niederschlag aus, er krystallisiert aus Eisessig in schiefwinkligen Prismen, die zwischen 220 und 225° unter Zersetzung schmelzen.

0,1020 g Subst.: 17,6 ccm N (22°, 746 mm).
$C_{24}H_{16}O_3N_6$ Ber. N 19,27 Gef. N 19,59.

1-p-Aminophenyl-4-phenyl-5-amino-1,2,3-triazol.

21 g Nitroverbindung werden mit 24 g Zinnchlor verrieben und unter weiterem Verreiben in 300 ccm rauchende

Digitized by Google

Salzsäure eingetragen. Nach längerem Stehen wird der weiße Brei in überschüssige Natronlauge eingerührt, das Amin mit Wasser gewaschen und aus Methanol umkrystallisiert. Große, weiße Nadeln vom Schmelzp. 166°.

4,917 mg Subst.: 1,235 ccm N (23°, 742 mm).

$C_{14}H_{13}N_5$ Ber. N 27,94 Gef. N 28,28.

Das Amin ist löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien es wird zum Unterschied von den Isomeren durch gelinde Oxydationsmittel nicht verändert.

4-Phenyl-5-p-nitranilino-1,2,3-triazol (IX).

Die oben beschriebene 1-p-Nitrophenylverbindung wurde im Glycerinbad geschmolzen und dann die Temperatur einige Minuten auf 160—170° gehalten. Dabei findet minimale Gasentwicklung statt. Die zerkleinerte Schmelze ist in verdünnter Natronlauge löslich, mit Salzsäure fällt das Umlagerungsprodukt in Form gelber verfilzter Nadeln aus. Aus verdünntem Alkohol gelbe Nadeln vom Schmelzp. 164°.

4,094 mg Subst.: 0,902 ccm N (23°, 751 mm).

$C_{14}H_{11}O_2N_5$ Ber. N 24,96 Gef. N 25,10.

Die Substanz löst sich auch in Sodalösung, aus 2n-Natronlauge scheiden sich rote Krystalle des Natriumsalzes ab, mit ammoniakalischer Silberlösung fällt ein ziegelrotes Silbersalz aus. Mit konz. Salzsäure entsteht ein farbloses Chlorid, das durch Wasser hydrolysiert wird.

4-Phenyl-5-phenylendiamino-1,2,3-triazol.

10 g Nitroverbindung werden mit einer Lösung von 40 g Zinnchlorür in 300 ccm 20-proc. Salzsäure gekocht, bis eine farblose Lösung entsteht. Beim Abkühlen scheidet sich ein Zinndoppelsalz aus, aus welchem man mit Natriumacetat die freie Base gewinnt, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wird. Sie schmilzt bei 177°.

3,315 mg Subst.: 0,821 ccm N (24°, 743 mm).

$C_{14}H_{13}N_5$ Ber. N 27,94 Gef. N 27,83.

Die Base ist in Äthyl- und Methylalkohol leicht, in

Digitized by Google

Äther und Benzol schwer löslich; das Chlorid bildet weiße, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln. Auch in Natronlauge ist die Substanz löslich.

Beim Schmelzen lagert sie sich großenteils in das schon beschriebene Isomere um. Die erstarrte Schmelze wird mit Natronlauge digeriert, in welcher der unveränderte Teil gelöst bleibt. Der ungelöste Teil, aus Methanol umkrystallisiert, schmolz für sich und im Gemisch mit 1-Aminophenyl-4-phenyl-5-aminotriazol bei 166° und zeigte alle Eigenschaften dieser Substanz.

Oxydation zum Chinonimin (XI).

2 g des salzsauren Salzes werden in 150 ccm Wasser suspendiert und mit einer schwach mit Salzsäure angesäuerten Lösung von 14 g Eisenchlorid in 150 ccm Wasser auf der Maschine so lange geschüttelt, bis die weißen Krystalle des Ausgangsmaterials verschwunden sind und den hellroten, sternförmig gruppierten Krystallen des Chinoniminchlorhydrates Platz gemacht haben. Dies ist leicht zersetzlich und läßt sicht nicht umkrystallisieren. Durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure erhält man die charakteristischen Krystalle des 4-Phenyl-5-phenylendiamino-1,2,3-triazolsalzes und daraus die freie Base wieder zurück. Titration mit Titantrichorid ergab, daß zur Reduktion etwa zwei Äquivalente verbraucht werden. Es ist also ein Chinonimin und kein merichinoides Salz. Die Oxydation zum Chinonimin gelingt auch in salzsaurer Lösung mit zwei Äquivalenten Bromwasser, man erhält erst eine flockige Ausscheidung, aus der dann beim Schütteln die sternförmigen Krystalle entstehen. Das Chinonimin scheidet aus angesäuerter Jodkaliumlösung Jod aus, auch durch schweflige Säure und durch Hydrochinon wird es zum Ausgangsamin rückreduziert.

Herrn Dr. Hans Roos danke ich bestens für die sorgfältige Nachprüfung und Ergänzung der Versuche.

Digitized by Google

Über einwertiges Eisen.

Herrn H. Reihlen zur Erwiderung;

von *Wilhelm Manchot.*

[Aus dem anorganischen Laboratorium der Technischen Hochschule München.]

(Eingelaufen am 11. Oktober 1927.)

Auf Grund einer umfangreichen Beschäftigung mit den Stickoxydverbindungen der Metalle, insbesondere des Eisens, war ich zu dem Ergebnis gekommen, daß in den Schwefel-Eisen-Stickoxydverbindungen vom Typus $(NO)_2Fe–SR$, den Roussinschen[1]) Salzen, das Eisen in der einwertigen Form auftritt. Gleichzeitig hatte ich die ersten Stickoxydverbindungen des einwertigen Kobalts und des einwertigen Nickels dargestellt.[2]) Kürzlich hat nun Reihlen[3]) in dieser Zeitschrift in einer Abhandlung „Über ... und das sogenannte einwertige Eisen" gegen diese Auffassung Stellung genommen. Er glaubt, sie durch Versuche widerlegen zu können, welche aber, wie sich gezeigt hat, hierfür durchaus unzulänglich sind.

Reihlen hat die Bildung der von K. A. Hofmann[4]) 1895 erhaltenen Verbindung $(NO)_2FeSC_2H_5$ als besonders geeignet für eine Untersuchung des Bildungsmechanismus der Roussinschen Salze angesehen und ich stimme ihm darin vollkommen zu. Eben deshalb habe ich mich gleichfalls schon seit längerer Zeit mit der gleichen Reaktion und ihrem Analogon beim Nickel und Kobalt eingehend beschäftigt. Diese Versuche, welche unter Mitwirkung der Herren Kaess, Hans Schmid sowie unter besonders hervorragender Mitwirkung des Herrn Dr. Gall ausgeführt worden sind, haben eine merkwürdige neue Tatsache festgestellt, welche Reihlen bei seiner Veröffentlichung noch

[1]) Roussin, A. ch. [3] 52, 285 (1858).
[2]) Manchot, B. 59, 2445 (1926).
[3]) Reihlen und v. Friedolsheim, A. 457, 71 (1927).
[4]) Z. a. Ch. 9, 300 (1895).

Digitized by Google

unbekannt war, weil sie ihm bei seinen eigenen Versuchen völlig entgangen ist. Sie bildet aber den Schlüssel für das Verständnis des Reduktionsvorganges. Wir haben nämlich gefunden, daß *bei der Einwirkung des Stickoxyds auf Eisen-*(II) *-mercaptid ein Mercaptanrest in der Form von Nitrosylmercaptid, $ON–SC_2H_5$, abgespalten wird*:

$$Fe(SC_2H_5)_2 + 3NO = ON - SC_2H_5 + (ON)_2FeSC_2H_5.$$

Die Umsetzung geht sehr glatt und vollständig vor sich. Sie findet ihr Analogon beim *Nickel.*[1]) Dieses Reaktionsprodukt, das Nitrosylmercaptid, ist identisch mit dem von Lecher[2]) erst kürzlich aus Äthylnitrit und Mercaptan gewonnenen Körper. Die experimentellen Einzelheiten unserer Versuche sind in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft niedergelegt.[3])

Damit wird die von Reihlen angenommene Reaktionsfolge ohne weiteres *hinfällig.* Nach ihm soll zunächst ein Hyponitrit nach seiner Gleichung (1) entstehen:

$$2Fe(OH)_2 + 2NO + HSC_2H_5 = Fe(OH)_3 + \begin{matrix} N-O \\ \| \\ N-O \end{matrix} \!\!> Fe—SC_2H_5 + H_2O.$$

Das hierbei auftretende Eisenoxyd soll dann durch überschüssiges Mercaptan wieder reduziert werden, so daß man zu der Gesamtgleichung (4) gelangt:

$$2Fe(OH)_3 + 4HSC_2H_5 + 4NO = 2Fe(ON)_2SC_2H_5 + S_2(C_2H_5)_2 + 4H_2O.$$

Reihlen hat nun bei seinen Versuchen die Gleichung (1) die er ja erst beweisen will, im voraus als gültig angenommen; *die Möglichkeit, daß die Bildung der Nitrosoverbindung ihren Ausgang vom Eisen-*(II)*-mercaptid nehmen könnte, hat er gar nicht in Betracht gezogen.* Anders ist sein Gedankengang gar nicht zu verstehen. Er findet nämlich, daß, wenn er *ein* Mol Mercaptan auf ein Atom Eisen anwendet, was übrigens schon das Doppelte der von seiner

[1]) B. 60, 2175 (1927). Die Versuche mit *Kobalt* sind noch nicht abgeschlossen, haben aber ebenfalls eine sehr reichliche Entstehung des Nitrosylmercaptides ergeben.

[2]) B. 59, 1314 (1926); vgl. Rheinboldt, B. 59, 1311 (1926).

[3]) Manchot u. Gall, B. 60 November (1927).

Digitized by Google

Gleichung (1) verlangten Menge ist, dann nur die Hälfte des Eisens in die Nitrosoverbindung $(NO)_2FeSC_2H_5$ umgewandelt wird. Es ist doch klar, daß, wenn man nur die Hälfte des zur Bildung von Eisen-(II)-mercaptid erforderlichen Mercaptans anwendet, auch höchstens die Hälfte des Eisens in Eisen-(II)-mercaptid umgewandelt werden kann.

Läßt man das Mercaptan *ganz* weg, so wird Eisenoxyd gebildet, d. h. es erfolgt die bekannte Reaktion, bei welcher das Stickoxyd durch $Fe(OH)_2$ reduziert wird, zu Stickstoff, Stickoxydul und nach einigen Angaben auch Hyponitrit.

Aus den von Reihlen zitierten *Literatur*belegen für diese Hyponitritbildung ist folgendes zu entnehmen: Nach Zorn[1]) läßt sich Nitrit durch $Fe(OH)_2$ zu Hyponitrit reduzieren. 1 kg Eisenvitriol und 100 g Nitrit liefern nach ihm aber nur etwa 10 g Silberhyponitrit. Die Angabe von Zorn wurde von Divers[2]), einem guten Kenner des Stickoxyd-Gebietes, überhaupt bestritten. Später haben aber Dunstan und Dymond[3]) die Hyponitritbildung bestätigt. Nach diesen Autoren soll Stickoxyd in *Abwesenheit von Alkali* nur Stickoxydul und Stickstoff liefern. Nun sind aber Reihlens sämtliche Versuche *alkalifrei*, weil er nur 2 KOH auf 1 $FeSO_4$ anwendet, nämlich 12 ccm 6 n-KOH anstatt der für 2 KOH berechneten 12,6 ccm. In Gegenwart von Alkali entsteht nach Dunstan[4]) eine kleine Menge Hyponitrit, nämlich aus 5 g Eisenvitriol 0,106 g Natriumhyponitrit. Von dem angewandten Stickoxyd ging $^1/_5$ in Hyponitrit, $^1/_3$ in Ammoniak und der Rest in Stickstoff und Stickoxydul über. Nach Reihlen müßte die Hyponitritbildung im Sinne seiner Gleichung (1) — bezogen auf das Eisen — *quantitativ* verlaufen.

Ist nun Mercaptan zugegen, so wird dieses nach einer ebenfalls schon längst bekannten Reaktion das entstehende Eisenoxyd reduzieren und dieser Prozeß wird sich so lange fortsetzen, bis das Mercaptan durch Übergang in Disulfid verbraucht ist. Wird aber immer *mehr* Mercaptan zugesetzt, so wird sich allmählich eine *andere* Reaktionsfolge bemerkbar machen, nämlich die Bildung von *Eisen-(II)-mercaptid* und dessen direkte Reaktion mit Stickoxyd, bei welcher Nitrosylmercaptan und Nitroso-Eisen-(I)-mercaptid

[1]) B. 15, 1258 (1882).
[2]) Divers u. Haga, Journ. Chem. Soc. (London) 45, 78 (1884).
[3]) Journ. Chem. Soc. (London) 51, 656 (1887).
[4]) Ebenda S. 649.

Digitized by Google

entstehen. Da das Eisen-(II)-mercaptid zur Hydrolyse neigt, so wird aber die erstgenannte Reaktion, d. h. die Reduktion von NO durch $Fe(OH)_2$ unter Bildung von Eisenoxyd auch dann noch etwas stattfinden, wenn schon eine gewisse Menge von Mercaptan zugegen ist.

Bei genügendem Mercaptan-Zusatz aber wird schließlich *die Bildung des Eisen-(II)-mercaptids und seine direkte Reaktion mit dem Stickoxyd* die andern Reaktionen sehr stark zurückdrängen. Hieraus sind die Versuchsergebnisse von Reihlen ohne weiteres zu verstehen.

Natürlich ist es viel einfacher, statt dieses komplizierte Zusammenspiel von Reaktionen entwirren zu wollen, von vornherein die beiden Reaktionen — Bildung des Eisen-(II)-mercaptids und Einwirkung desselben auf Stickoxyd — voneinander zu *trennen* und in zwei völlig voneinander getrennten Operationen ablaufen zu lassen. Dies ist der Fall, wenn man vom fertigen Eisen-(II)-mercaptid ausgeht, wie es bei unseren Versuchen geschehen ist, wodurch man von vornherein einen einfachen Überblick über den Reaktionsverlauf erhält und die in dem Reaktionsgemisch von Eisen-(II)salz, Mercaptan und Lauge auftretenden Nebenreaktionen sowohl aus dem Experiment wie auch aus der Diskussion völlig ausschaltet.

Bei den zahlreichen Versuchen, welche im hiesigen Laboratorium schon seit längerer Zeit mit Mercaptan und Metallsalzen ausgeführt worden sind, hat sich übrigens ergeben, daß Messungen des NO-Verbrauchs mit mercaptanhaltigen Gemischen, wie sie Reihlen ausführt, je nach den Umständen mehr oder weniger unzuverlässig sind. Abgesehen davon, daß die Dampfspannung des Mercaptans und seiner flüchtigen Umwandlungsprodukte stört, müssen die gasförmigen Reduktionsprodukte des Stickoxyds wie Stickstoff, Stickoxydul und Ammoniak die absorptiometrische Messung in der Richtung zu kleiner Absorptionen entstellen. Andererseits kann das Nitrosylmercaptid unter Bildung von Äthyldisulfid $C_2H_5S—SC_2H_5$ und Regenerierung von NO zerfallen, was wiederum einen zu geringen Stickoxydverbrauch bewirkt.

Da Reihlen das Nitrosylmercaptid übersehen hat, so konnte er auch seinem Einfluß auf die Versuchsergebnisse nicht Rechnung tragen. Der Grund für dieses Übersehen ergibt sich aus seiner eigenen Beschreibung. Reihlen hat nämlich, wie er schreibt, wegen des dem Reaktionsprodukt „natürlich anhaftenden fürchterlichen Mercaptangeruchs" das Reaktionsgefäß — abgesehen von zwei Fällen — stets

Digitized by Google

„vor der weiteren Verarbeitung *gründlich* mit Stickstoff ausgespült". Hätte er nicht bei dieser Arbeitsweise das sehr flüchtige Nitrosylmercaptid in die Wasserstrahlpumpe gejagt, so würde er wohl auch auf dessen sehr unangenehmen und eigentümlichen Geruch aufmerksam geworden sein und hätte bei weiterer Beschäftigung damit das Nitrosylmercaptid schließlich finden können.

Ich möchte glauben, daß, wenn dies geschehen wäre, auch Reihlen die ganze Polemik für gegenstandslos gehalten hätte. Deshalb dürfte eine ganz kurze Diskussion der übrigen Ausführungen von Reihlen genügen, zu denen sich noch vieles andere ebenso Wichtige sagen ließe. Reihlen ist der Ansicht, daß die von mir als Derivate des einwertigen Eisens aufgefaßten Verbindungen dreiwertiges Eisen enthalten, indem das NO hier Hyponitrit-Ion sei (vgl. Reihlens Gleichung (1)). Tatsächlich ist aber Hyponitrit in diesen Verbindungen *nicht* nachgewiesen worden. Werner und Karrer[1]) haben bei einer Untersuchung über Nitroso-Kobalt-Verbindungen vielmehr ausdrücklich festgestellt, daß Hyponitrit experimentell nicht nachgewiesen werden konnte. Auch Reihlen bestätigt, „daß die Synthese derartiger Körper aus Hyponitriten und Ferrisalzen bzw. Kobaltisalzen nicht gelingt". Diesem seinem Mißerfolg muß die Hilfshypothese zu Hilfe kommen, daß „in den nicht komplexen Salzen die untersalpetrige Säure höchstwahrscheinlich in ihrer Antiform vorliege". Lägen in den Nitrosoverbindungen Hyponitrite vor, so müßte man konsequenterweise das *Nitroprussidnatrium* $Na_2Fe(CN)_5NO$ als Hyponitrit mit *vier*wertigem Eisen auffassen. Es müßten dann auch in $FeSO_4$, NO und im Stickoxydhämoglobin Hyponitrite vorliegen, was mit der Abhängigkeit der NO-Bindung vom Partialdruck kaum zu vereinen ist. In Anbetracht der Eigenschaften, welche man an den Hyponitriten kennt, müßten Hyponitrite, die zugleich den —S—R-Rest im Molekül enthalten, zu heftigen Zersetzungen neigen, sie müßten eigentlich explosive Natur haben. Ein Mercaptid des *drei*wertigen Eisens, wie es hiernach vorliegen müßte (vgl. die oben zitierte Gleichung (1) von Reihlen), ist zudem ziemlich problematisch.

[1]) Helv. chim. **1**, 59 (1918).

Digitized by Google

Es hat sich ferner bei den in meinem Laboratorium ausgeführten Untersuchungen über Carbonyle und Nitrosyle immer mehr gezeigt, daß in diesen Metallverbindungen *ein* Mol. NO *einem* Mol. CO äquivalent ist. Dies geht u. a. aus einer neuerdings mit W. Pflaum ausgeführten Untersuchung[1]) über die umkehrbare Umwandlung des Rhodiumsesquicarbonyls in die entsprechende Stickoxydverbindung deutlich hervor:

$$RhCl_2.RhO.3CO + 3NO \rightleftharpoons RCl_2.RhO.3NO.$$

Reihlen stellt nun die Hypothese auf, daß auch das Kohlenoxyd in den Komplexsalzen zu einer Pseudosäure reduziert werde und die gemischten Carbonyle Salze derselben seien. Eine solche hypothetische Pseudosäure müßte aber doch *doppelte* Basizität wie die untersalpetrige Säure haben. Es könnten also NO und CO sich nicht äquivalent vertreten.

Eine wichtige Stütze meiner Schlußfolgerungen ist schließlich das Verhalten des *Nickels*, welches in den von mir dargestellten Verbindungen dieser Art und ihrem Bildungsmechanismus weitgehende Analogie mit dem Eisen und Kobalt zeigt. Beim Nickel ist die Beziehung seiner Schwefel-Stickoxyd-Derivate zu der einwertigen Stufe direkt erkennbar.[2]) Reihlen hat es unterlassen, sich hierzu zu äußern und ich schließe daraus, daß auch er die von mir aufgestellte Konstitutionsformel mit *ein*wertigem Nickel zugeben muß. Der Fall des Nickels ist aber dem von Eisen und Kobalt durchaus *analog*.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, daß der Angriff von Reihlen gegen die Einwertigkeit des Eisens in den Schwefeleisenstickoxydverbindungen im experimentellen Teil mißlungen ist und in seinen theoretischen Erörterungen zu unwahrscheinlichen und unmöglichen Konsequenzen führt, zu deren Stütze im wesentlichen ad hoc konstruierte Hilfshypothesen dienen, welche der experimentellen Grundlage entbehren.

---

[1]) B. 60, 2180 (1927). [2]) B. 59, 2452 (1926).

Digitized by Google

Synthese des Mesoporphyrins, Mesohämins und über die Konstitution des Hämins[1]);

von *Hans Fischer* und *Georg Stangler.*

Mit 1 Figur im Text.

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München.]

(Eingelaufen am 29. Oktober 1927.)

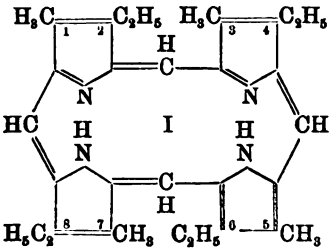
Die Frage nach der Konstitution des Ätioporphyrins in bezug auf die Anordnung der Seitenketten ist noch unentschieden. An vereinzelten Krystallexemplaren wurde durch Prof. Steinmetz die Identität des sowohl über Meso-, Uro- wie Hämoporphyrin erhaltenen mit dem mit Klarer synthetisierten Ätioporphyrin festgestellt, ebenso mit „Chlorophyll–Ätioporphyrin". Wiederholt haben wir jedoch darauf hingewiesen[2]), daß unsere durch Abbau erhaltenen Ätioporphyrinpräparate nicht durchwegs einheitlich krystallisiert waren; nur beim Abbau des Uroporphyrins wurde mit Hilger[3]) ein in Krystalldendriten (Schmetterlingen) absolut einheitlich krystallisierendes Präparat erhalten. Diese Schmetterlinge erhielten wir dann synthetisch durch Zusammenkrystallisieren von Ätioporphyrin und Iso-ätioporphyrin[4]) und ebenso bei der Synthese aus Opsopyrrol mit Ameisensäure.[5])

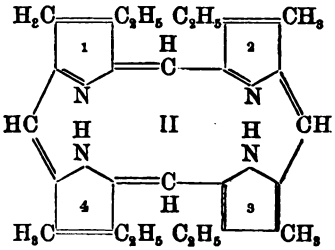
Aus diesen Tatsachen kann man nun den Schluß ziehen, daß auch das Ätioporphyrin aus Uroporphyrin ein Gemisch ist, mithin Uroporphyrin aus zwei Komponenten besteht. Letzteres halten wir für gänzlich ausgeschlossen, da Uroporphyrin in Form seines Esters einen scharfen Schmelzpunkt hat, zudem mit Heisel die Synthese eines Iso-uroporphyrins[6]) geglückt ist, das in Form seines Esters mit

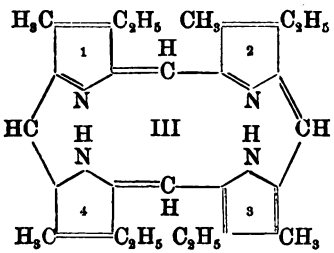
[1]) XIII. Mitteilung über Porphyrinsynthesen.
[2]) Z. B. H. 142, 124 (1925): A. 448, 193 (1926).
[3]) H. 140, 223 (1924).
[4]) A. 450, 132 (1926).
[5]) A. 450, 132 (1926).
[6]) A. 457, 83 (1927).

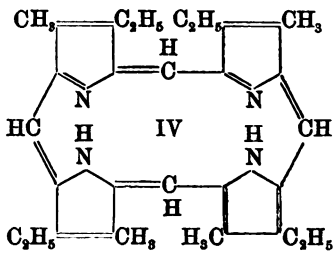
Digitized by Google

dem Uroporphyrin eine erhebliche Schmelzpunktsdepression ergab. Es war nun die Möglichkeit vorhanden, daß andere Ätioporphyrine mit den Schmetterlingen identisch seien und wir haben daher zunächst die auf Grund der Küsterschen Formel theoretisch möglichen Ätioporphyrine synthetisiert. Vier sind möglich (nach der indigoiden Formel sieben) von folgender Konstitution:









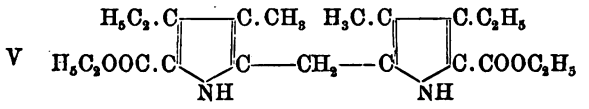
Die Zahl der Isomeren verdoppelt sich, wenn man die Tautomerie des Porphinkerns berücksichtigt. (Statt Nachbarstellung der beiden Pyrrolkerne mit tertiärem Stickstoff, wie in obigen Formeln wiedergegeben, können diese natürlich auch schräg sich gegenüberstehen bei sonst gleicher Anordnung der β-Substituenten.) Von vornherein sei bemerkt, daß das Auftreten dieser Isomerie wenig wahrscheinlich ist, weil nach Überführung in die Leukoverbindungen und Reoxydation bis jetzt in jedem Fall wieder das ursprüngliche Porphyrin erhalten wurde. Wir berücksichtigen deshalb vorläufig diese Komplikation nicht.

Ätioporphyrin I wurde mit Klarer aus dem Methen des Kryptopyrrols erhalten, und hiernach kommt ihm die

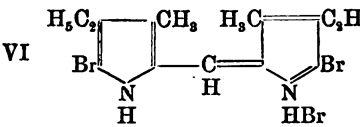
Digitized by Google

Konstitution I zu. Es ist also ein 1,3,5,7-Tetramethyl-2,4,6,8-tetraäthylporphin.[1])

Ätioporphyrin II entsteht aus Kryptopyrrolmethandicarbonsäure[2]), ferner aus dem Dibromkörper des Methens hieraus, gekuppelt mit dem Methen des Hämopyrrols.[3]) Um die aus diesen Synthesen folgende Konstitution nochmals zu erhärten, übertrugen wir die gleiche Synthese auf das Hämopyrrol. Carbäthoxy-hämopyrrol wurde in den Methylbromkörper übergeführt und durch Verkochen in die Methan-dicarbäthoxyverbindung V umgewandelt.



V



VI

Durch Verseifen wurde hieraus die freie Dicarbonsäure erhalten und diese gab beim Erhitzen mit Ameisensäure auf 40° Iso-ätioporphyrin II. Es ist leicht ersichtlich, daß die Formel V durch die Pyrrolkerne 2 und 3 bzw. 1 und 4 in Formel II wiedergegeben ist. Mischkrystallisationsversuche des so erhaltenen Ätioporphyrins ergaben mit I quantitativ die Mischkrystalle, mit Iso-ätioporphyrin früherer Darstellung trat keine Änderung in der Krystallform ein. Auch in der Löslichkeit in Eisessig, Benzol, Pyridin war kein Unterschied vorhanden, ebenso nicht bei dem Kupfer- und Eisenkomplexsalz, die beide dargestellt wurden. Hiernach ist wohl sicher Identität mit Iso-ätioporphyrin vorhanden.

Die aus V erhaltene Dicarbonsäure gab bei der Bromierung das bromwasserstoffsaure Salz des zweifach gebromten Methens der Konstitution VI. Aus VI konnte leicht die in gelben Nadeln krystallisierende freie Base gewonnen werden, die zur weiteren Charakterisierung noch

[1]) A. **448**, 178 (1926). [2]) A. **448**, 193 (1926).
[3]) A. **452**, 268 (1927).

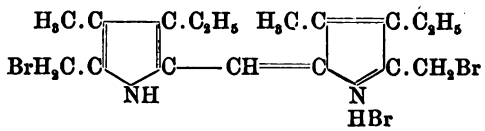
Digitized by Google

in das in schönen roten Nadeln krystallisierende Pikrat übergeführt wurde.

Dieses zweifach gebromte Methen setzten wir mit Kryptopyrrolmethen um und erhielten daraus wiederum Iso-ätioporphyrin vom gleichen Schmelzpunkt und derselben Krystallform. Nach all diesen Synthesen kann an der Konstitution II des Iso-ätioporphyrins kein Zweifel mehr sein; es ist also ein 1,4,5,8-Tetramethyl-2,3,6,7-tetraäthylporphin.

III synthetisierten wir neu durch Umsetzung des zweifach gebromten Kryptopyrrolmethens, das in Formel III durch die Pyrrolkerne 3 und 4 versinnbildlicht wird mit dem Methen aus Kryptopyrrolaldehyd und Hämopyrrol, ablesbar aus den Pyrrolkernen 2 und 1. Dieses Methen krystallisiert als Chlorhydrat in schönen hellbraunen Blättchen mit bläulichem Oberflächenglanz. Die freie Base ist mit einigen Schwierigkeiten hieraus zu erhalten, sie ist gelb und krystallisiert gut. Zur weiteren Charakterisierung wurde noch das Pikrat gewonnen. Die freie Base selbst ist gegen Alkalien sehr empfindlich; beim Kochen mit Natronlauge entstehen grüne amorphe Körper, ohne daß jedoch Spaltung in einfache Pyrrolderivate eintreten würde.

Bei der eben erwähnten Synthese zu Ätioporphyrin III war die Ausbeute mäßig. Nach allem war zu erwarten, daß, wenn die Bromierung der beiden α-ständigen Methylgruppen in dem Methen gelänge, die Ausbeute wachsen müsse. In der Tat wurde durch Bromierung des Methens das schön krystallisierte Methen VII erhalten:

VII 

und dieses gab mit dem eben erwähnten Bromkörper in der Bernsteinsäureschmelze in guter Ausbeute das Porphyrin der Konstitutionsformel III. Der Schmelzpunkt war bei 360°. Das Präparat krystallisierte überraschenderweise in Schmetterlingen, die nach der krystallographischen Untersuchung von Prof. Steinmetz sich als absolut identisch

Digitized by Google

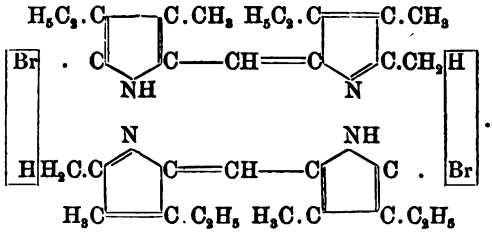
mit den früheren Schmetterlingen erwiesen. Um dem Einwand einer bei der Synthese erfolgten Umlagerung zu begegnen, haben wir das Porphyrin der gleichen Konstitution durch Bernsteinsäureschmelze des zweifach bromierten Methens aus Kryptopyrrolaldehyd und Hämopyrrol (VII), wiedergegeben durch Pyrrolkern 3 und 2 von III, mit dem zweifach gebromten Methen aus Hämopyrrol (VI) = Pyrrolkern 4 und 1 synthetisiert. Das erhaltene Präparat stimmte in allen Eigenschaften, auch im Schmelzpunkt, mit dem eben beschriebenen überein. Atioporphyrin III ist also auf Grund der Synthesen ein 1,3,5,8-Tetramethyl-2,4,6,7-tetraäthylporphin.

Ätioporphyrin IV wurde bereits mit Halbig aus dem Dibromkörper des Kryptopyrrolmethens und dem Methen des Kryptopyrrols erhalten.[1]) Die damals mit 6,5 Proc. festgestellte Ausbeute läßt sich auch hier durch Anwendung des zweifach gebromten Kryptopyrrolmethens erheblich steigern. Aus diesen Synthesen folgt die Konstitution dieses Ätioporphyrins im Sinne der Formel IV. Es ist also ein 1,4,6,7-Tetramethyl-2,3,5,8-tetraäthylporphin. Auch hier haben wir die Richtigkeit der Formel durch eine zweite Synthese bestätigt, nämlich durch Kombination des Dibromkörpers des Hämopyrrolmethens der Formel VI mit dem in den beiden α-ständigen Methylgruppen bromierten Methen des Hämopyrrols. Mit 40 Proc. Ausbeute erhielten wir ein prachtvoll krystallisiertes Ätioporphyrin, das mit dem obigen vollkommen übereinstimmte. In der Krystallform erinnerte auch Ätioporphyrin IV nicht an die Schmetterlinge und nur die Mischung der Ätioporphyrine I und II ergab diese. Diese Mischform entstand auch bei der Synthese aus Opsopyrrol, d. i. β-Methyl-β'-äthylpyrrol. Theoretisch betrachtet müßten hier alle vier Formen nebeneinander entstehen; auf Grund der früher erörterten Gesetzmäßigkeiten müssen jedoch wohl II und I als besonders begünstigte Formen auftreten. Hierüber sind jedoch die Untersuchungen, die naturgemäß schwierig und zeitraubend sind, noch nicht völlig abgeschlossen.

[1]) A. 452, 287 (1927).

Digitized by Google

Die bisherigen experimentellen Resultate stimmen alle mit den theoretischen Konstitutionsauffassungen überein, nur eine Feststellung mit Klarer[1]) nicht. Wir versuchten Ätioporphyrin I auch aus dem gebromten Hämopyrrolmethen zu synthetisieren, entsprechend folgendem Reaktionsschema und hier entstand nun scheinbar Isoätioporphyrin II anstatt Ätioporphyrin I.

VIII 

Wenigstens gab das nach der Krystallform gebildete Iso-ätioporphyrin mit dem aus Kryptopyrrol Schmetterlinge. Indessen schmilzt das nach dieser Methode erhaltene Ätioporphyrin bei 400°, genau so wie Ätioporphyrin I. Der letzte Widerspruch, der hier vielleicht liegt, ist jedoch überbrückt durch das Verhalten des Bromierungsproduktes des Hämopyrrolmethens. Wir haben dies bei höherer Temperatur in Eisessig weiter bromiert und hierbei nun ein zweifach gebromtes Methen (vgl. S. 71, Formel XIII) erhalten, das mit Ameisensäure Ätioporphyrin I ergab. Mit II wurden bei der Mischkrystallisation Schmetterlinge erhalten. Hier ist also die Synthese eindeutig im Sinne der oben angegebenen Formulierung vor sich gegangen. Im übrigen hat die Wiederholung der Ätioporphyrindarstellung mit Ameisensäure aus dem einfach gebromten Methen des Hämopyrrols nicht Iso-ätioporphyrin II, sondern „Schmetterlinge" gegeben. Nachdem jedoch auch III, das eine „intramolekulare Mischform" zwischen I und II vorstellt, in Schmetterlingen krystallisiert, die krystallographisch von der Mischform aus I und II nicht unterscheidbar sind, ist es vorläufig sehr schwer, hier klar zu sehen. Die Schmelz-

[1]) A. **450**, 181 (1926).

Digitized by Google

punkte der Ätioporphyrine sind leider in der üblichen Weise nicht bestimmbar. Sie liegen sehr hoch und beim langsamen Erhitzen beobachtet man häufig überhaupt keinen Schmelzpunkt oder einen sehr unscharfen. Wir haben sie deshalb durch Aufwerfen von wenig Substanz auf den Preglschen Trockenblock[1]), der auf eine bestimmte Temperatur erhitzt war, bestimmt, und so erhält man bei den Ätioporphyrinen recht scharfe Schmelzpunkte. Ätioporphyrin I zeigte den Schmelzpunkt von 400—405°, Ätioporphyrin II 365—370°, Ätioporphyrin III (Schmetterlinge) 360—363° und Ätioporphyrin IV 355—357°. Die Ausnahmestellung, die I einnimmt, zeigt auch der hohe Schmelzpunkt des Präparates an. Mischschmelzpunkt von I und II ergibt 380°; die durch Zusammenkrystallisieren von I und II erhaltenen Schmetterlinge haben den gleichen Schmelzpunkt und der Mischschmelzpunkt aus III (Schmetterlinge) mit den Schmetterlingen aus I und II liegt auch bei 380°. Es ist also keine Depression vorhanden. Das oben erwähnte in Schmetterlingen krystallisierende Ätioporphyrin aus einfach bromiertem Hämopyrrolmethen schmilzt auch bei 400°.

Wir haben dann versucht, aus I, II und IV durch Impfen die Schmetterlingsform zu erzeugen. Diese Versuche verliefen jedoch negativ; es war immerhin möglich, daß das Auftreten der Schmetterlingsform von irgendwelchen zufälligen Krystallisationsbedingungen abhängig sei. Krystallographisch sind nach den Untersuchungen von Prof. Steinmetz sämtliche Schmetterlinge identisch, nach der Schmelzpunktsbestimmung aber nicht. Wir sind nun damit beschäftigt, die Xanthoporphinogene der vier Ätioporphyrine und ihrer Mischformen darzustellen und exakt miteinander zu vergleichen unter Heranziehung ihrer calorimetrischen Werte, sowie der zugehörigen Ätioporphyrine und Koproporphyrine, die in Form ihrer Ester scharfe Schmelzpunkte, besitzen, und so wird sich hoffentlich eine restlose Aufklärung ergeben.

---

[1]) Eine Methode, die sich schon öfter zur Schmelzpunktsbestimmung höher molekularer Körper bewährt hat [vgl. H. 127, 311 (1923)].

Digitized by Google

Wir haben dann nochmals auf dem Wege des Abbaus die Konstitutionsfrage des Ätioporphyrins zu lösen versucht. Mit R. Müller war seinerzeit der Abbau des Mesoporphyrins zu Ätioporphyrin durch schnelles Erhitzen durchgeführt worden.[1]) Von diesem Material waren noch etwa 0,2 g da und dieses wurde einer eingehenden Fraktionierung unterzogen und insbesondere der Bromkörper daraus gewonnen. Dieser krystallisierte in eigenartigen Dendriten, die an Kastanienblätter erinnern, aber an keinen der Bromkörper der synthetischen Ätioporphyrine. Der Mischschmelzpunkt des freien analytischen Ätioporphyrins (Schmelzp. 360°) mit den „Schmetterlingen" ergab eine minimale Depression auf 375°.

Mit Herrn Treibs wurde dann durch vorsichtige Decarboxylierung des Mesoporphyrins unter Kontrolle der Kohlensäureabspaltung mit der Geißlerpumpe ein einheitliches Ätioporphyrin zu gewinnen versucht. Tatsächlich entstand ein prachtvoll krystallisierendes Ätioporphyrin; seine Identifizierung ist jedoch noch nicht gelungen und wir werden auf diese Versuche demnächst gesondert eingehen. Auf Grund dieser Ergebnisse, die in mühsamer Arbeit gewonnen wurden, kamen wir zu der Erkenntnis, daß die Konstitution des Blutfarbstoffs und der natürlichen Porphyrine auf dem Wege des Vergleichs zwischen synthetischen Ätioporphyrinen und den durch Abbau erhaltenen noch viel Arbeit erfordert.

Der sicherste Weg war natürlich der der direkten Synthese eines Blutfarbstoff-Porphyrins. Das geeignetste mußte Mesoporphyrin sein, da seine Ester sowie Derivate scharfe Schmelzpunkte haben.

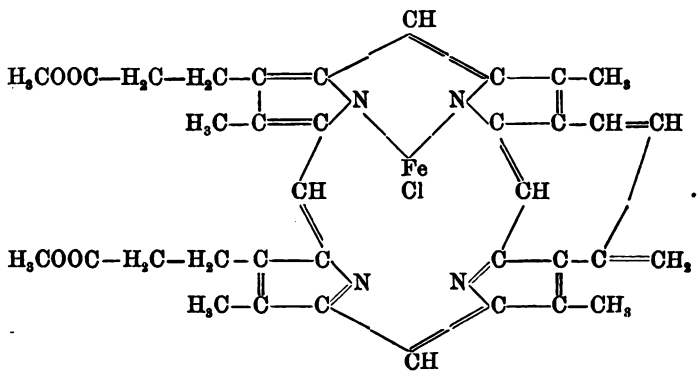
In ihm sind auf Grund der Abbauresultate mit der größten Wahrscheinlichkeit die 4 Seitenketten gesättigt. Es ist eine Tetramethyl-diäthyl-porphin-dipropionsäure. Von den oben angegebenen vier Ätioporphyrinen leiten sich nun im ganzen 15 verschiedene Mesoporphyrine ab, die auf der Tabelle (S. 62 u. 63) übersichtlich zusammengestellt sind.

[1]) H. 142, 120 (1925).

Digitized by Google

Der Porphinkern ist weggelassen, von den vier Pyrrolkernen nur die β-Stellungen durch eine Klammer wiedergegeben. Zunächst sind nochmals die vier Ätioporphyrinformeln angegeben. Hiervon leiten sich acht Monocarbonsäuren ab (der Propionsäurerest CH_2CH_2COOH ist mit „S" bezeichnet) und 15 Dicarbonsäuren. Bei den Tricarbonsäuren sind wieder acht Isomere möglich, genau so, wie bei den Monocarbonsäuren, alles natürlich in der Voraussetzung der Richtigkeit der Küsterschen Häminformel. Es fragt sich nun zunächst, ob für die Konstitution des Mesoporphyrins bestimmtere Anhaltspunkte gegeben sind.

Nach der Synthese aus der Bilirubinsäure[1]), die mit Lindner durchgeführt war, mußte Mesoporphyrin entsprechend der Konstitutionsformel II gebaut sein, während Küster dieser Auffassung heftig widersprach. Küster vertritt für das Dimethyl-chlorhämin folgende Konstitutionsformel[2]), die sich also vom Ätioporphyrin III ableitet.



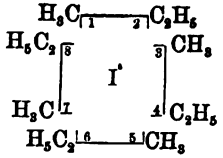
Nach ihm hängen die ungesättigten Seitenketten zusammen und müssen daher in Nachbarschaft zueinander stehen. Es müßte dann dem Mesoporphyrin die Formel VI (Tabelle S. 63) zukommen. Letzteres haben wir deshalb synthetisiert[3]) mit

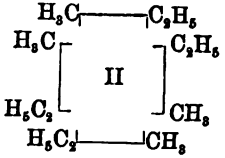
[1]) H. 161, 1 (1926). [2]) H. 163, 281 (1927).

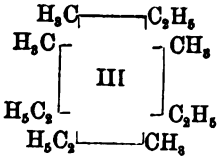
[3]) Die Versuche wurden mit Herrn Oeppinger durchgeführt; die weitere Untersuchung ist durch den Übertritt des Hrn. Oeppinger in die Industrie unterbrochen worden, wird aber mit Herr Rothemund fortgesetzt und nähere Mitteilung erfolgt bald.

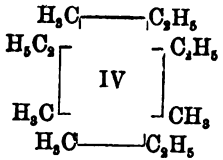
Digitized by Google

Ätioporphyrine.



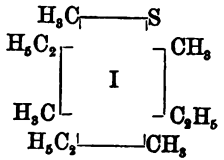




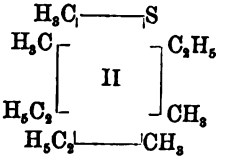


Monocarbonsäuren (S = Propionsäurerest).

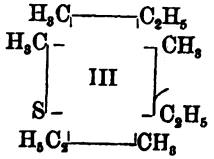
Aus I:

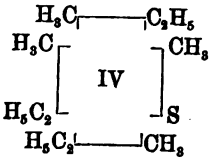


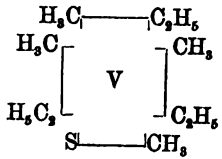
Aus II:

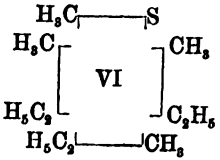


Aus III:

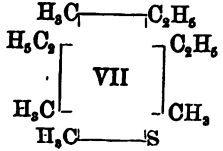


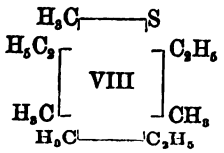






Aus IV:

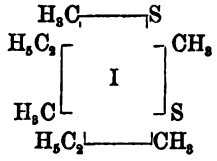


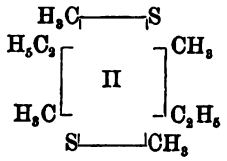


Digitized by Google

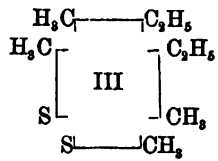
Dicarbonsäuren (Mesoporphyrintyp) (S = Propionsäurerest).

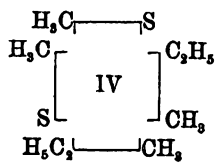
Aus Ätioporphyrin I:

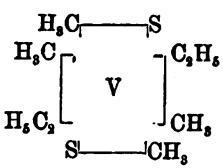




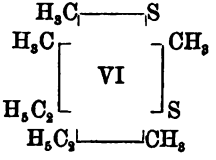
Aus II:

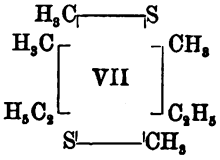


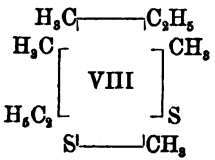


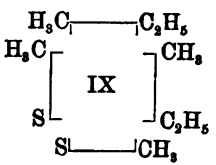


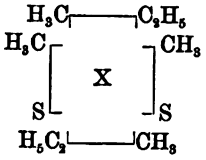
Aus III:

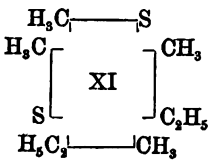




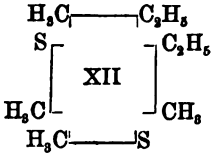


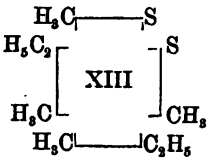


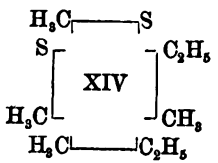


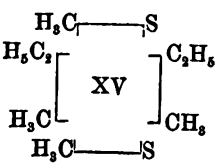


Aus IV:









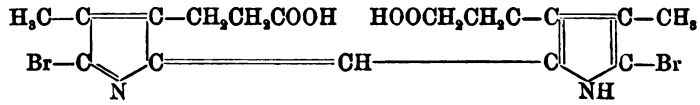
Tricarbonsäuren. Isomerien wie bei Monocarbonsäuren.

Tetracarbonsäuren (Koproporphyrintyp). Isomerie wie bei den Ätioporphyrinen.

Digitized by Google

dem Resultat, daß dieses Porphyrin wohl dem Mesoporphyrin sehr ähnlich ist, aber auf keinen Fall mit ihm identisch.

Wir synthetisierten dann weiter die Mesoporphyrine, die auf Grund unserer synthetischen Dipyrrylmethene bzw. der zweifach gebromten Dipyrrylmethene zugänglich waren und gingen u. a. die Kombination IX (Tabelle S. 63) an. Als Ausgangsmaterial wurde verwandt das zweifach gebromte Methen der Kryptopyrrolcarbonsäure der Formel IX[1]) mit



IX

dem oben erwähnten 2fach gebromten Methen der Formel VII. Die Reaktion verlief glatt und das entstehende Porphyrin gab ein schwer lösliches Natriumsalz in Übereinstimmung mit dem Mesoporphyrin. Ebenso gelang die Umsetzung mit dem bromfreien Methen VII. Wir gewannen daraus den Dimethylester, der denselben Schmelzpunkt hatte wie der des Mesoporphyrins. Der Mischschmelzpunkt gab keine Depression. Der Äthylester erwies sich auch als identisch, ebenso die Kupfersalze der beiden Verbindungen. Das Chlorhydrat des Mesoporphyrins hatte denselben Krystallhabitus. Das freie Mesoporphyrin krystallisierte in den bekannten Häkchen aus essighaltigem Äther, ebenso aus Pyridin in Prismen. Mit Ferroacetat und Kochsalz entstand Mesohämin.

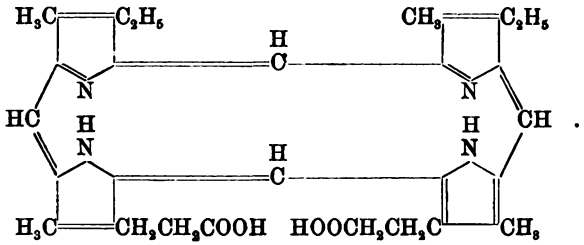
Auch in den Methylester haben wir das Eisen komplex eingeführt, weil dieser Körper einen scharfen Schmelzpunkt besitzt. In der Tat stimmte auch hier wieder Schmelz- und Mischschmelzpunkt zwischen synthetischem und analytischem Präparat überein.

Die Synthese des Mesoporphyrins ist somit in eindeutiger Weise durchgeführt und es kommt ihm somit folgende Konstitutionsformel zu:

---

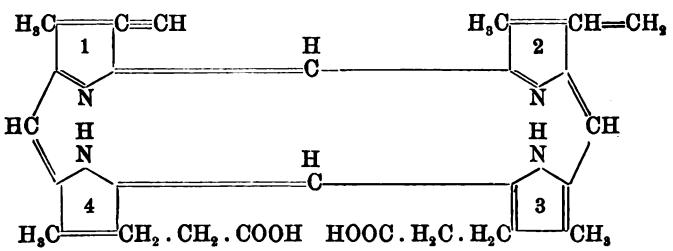
[1]) A. 458, 135 (1927).

Digitized by Google



Mesoporphyrin ist also 1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-diäthyl-6,7-dipropionsäure-porphin. Ätioporphyrin III ist demnach das Ätioporphyrin, das dem Mesoporphyrin zugrunde liegt.

Für das Hämin gilt natürlich die gleiche Anordnung der Seitenketten, denn der Übergang von Hämin in Mesohämin läßt sich sogar durch katalytische Reduktion durchführen und es ist ausgeschlossen, daß unter so milden Bedingungen eine Umlagerung der Seitenketten erfolgt. Wir formulieren das dem Hämin zugrunde liegende Protoporphyrin nach folgender Formel und bemerken, daß die



Kennzeichnung der ungesättigten Seitenketten eine vorläufige ist. Bewiesen ist der Grad der Absättigung entsprechend der Formulierung C_4H_4. Ob und wieweit die Formulierung der beiden Seitenketten noch zu modifizieren sein wird, muß auch hier die Synthese ergeben, Arbeiten, die von verschiedenen Richtungen her im Gange sind.

Natürlich sind noch zwei Isomere möglich durch Vertauschen des Acetylenrestes und der Vinylgruppe und ebenso isomere Hämatoporphyrine. Auch vom Bromporphyrin I[1]) sind zwei isomere möglich; die Isomerie ver-

[1]) Ber. **60**, 1861 (1927).

Digitized by Google

schwindet beim Deuteroporphyrin, in dem die beiden ungesättigten Reste durch Wasserstoff ersetzt sind. Deuteroporphyrin ist also ein 1,3,5,8-Tetramethyl-6,7-dipropionsäureporphin.

Im Hämin sind dann höchstwahrscheinlich die beiden Wasserstoffe der Imidgruppen in den Pyrrolkernen III und IV durch die Gruppe FeCl substituiert mit 3 wertigem Eisen oder nach Haurowitz[1]) nur in einem Pyrrolkern durch die Gruppe FeCl. Die Auffassung von Haurowitz hat vieles für sich, jedoch ist nicht recht zu verstehen, daß bei den Dipyrrylmethenen niemals der Eintritt der Gruppe FeCl durchführbar war. Eigenartig ist auch der große Unterschied im Verhalten der Komplexsalze der Porphyrine ganz allgemein und der Porphyrine selbst gegenüber Brom. Eine generelle Porphyrinreaktion ist der substituierende Eintritt von Brom in den Porphinkern und diese Reaktion tritt bei den Metallkomplexsalzen nicht mehr ein. Es müssen also durch den Metalleintritt auch die Methingruppen des Porphinkerns entscheidend beeinflußt sein und angesichts der gewaltigen spektroskopischen Differenzen zwischen den Metallkomplexsalzen und den Porphyrinen wäre immerhin auch Eintritt des Eisens an den Methingruppen oder an einer Methingruppe und einem Pyrrolkern mit sekundärem Stickstoff in Betracht zu ziehen.

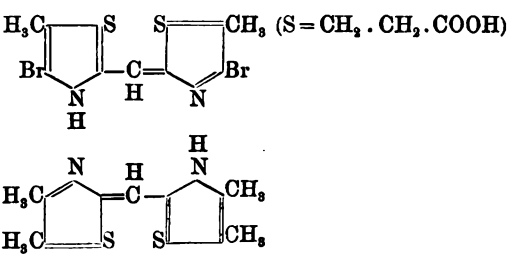
Auf Grund der Synthese des Mesoporphyrins aus Bilirubinsäure hatten wir für das Mesoporphyrin die Formel II (Tab. S. 63) aufgestellt. Die Bilirubinsäure ist nun ein „Methan" und wir halten die Schlußfolgerungen aus dieser Synthese für nicht beweiskräftig, weil vor kurzem schon unter viel milderen Bedingungen bei der Porphyrinsynthese aus einer Methandicarbonsäure eine Umlagerung eintrat. Dagegen haben wir bei den Synthesen aus den Methenen niemals eine Umlagerung beobachtet und haben deshalb auch nochmals das Iso-mesoporphyrin der Konstitutionsformel III (Tab. S. 63) aufgebaut, das schon mit Halbig auf zwei verschiedenen Wegen erhalten wurde. Verwandt wurde das

[1]) H. **169**, S. 90 (1927).

Digitized by Google

zweifach gebromte Methen aus der Kryptopyrrolcarbonsäure und wir verschmolzen es unter Zusatz von Bernsteinsäure mit dem zweifach in den Methylgruppen gebromten Methen des Hämopyrrols. Wieder wurde Iso-mesoporphyrin erhalten, das durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt und Analyse identifiziert wurde. Ganz besonders schlagend geht der Unterschied im Verhalten der Methane und der Methene bei der Synthese des Isokoproporphyrins hervor. Benützt man die Methandicarbonsäure aus Kryptopyrrolcarbonsäure, so erhält man neben Isokoproporphyrin, wie vor kurzem mitgeteilt, das β-Isokoproporphyrin.[1]) Das β-Isokoproporphyrin ist nun, wie aus einer Untersuchung mit Herrn Platz[2]) hervorgeht, strukturisomer mit dem Iso-koproporphyrin. Es leitet sich vom Ätioporphyrin III ab, ist also ein 1,3,5,8-Tetramethyl-2,4,6,7-tetrapropionsäureporphin. Bei der Synthese aus der Methandicarbonsäure ist eine Drehung eines Pyrrolkernes erfolgt und zwar schon bei 40°.

Im Gegensatz zu dieser merkwürdigen Umlagerung, mit derem genauem Studium wir beschäftigt sind, tritt bei der Synthese des Iso-koproporphyrins aus folgenden Methenen



keine Umlagerung ein, es entsteht glatt Iso-koproporphyrin[3]), obwohl zur Erzielung der Reaktion auf 220° erhitzt werden muß.

Daraus geht wohl schlagend hervor, daß bei der Synthese aus den Methenen Umlagerungen nicht zu befürchten

---

[1]) A. 458, 117 (1927).
[2]) Ausführliche Mitteilung erfolgt bald.
[3]) A. 458, 139 (1927).

Digitized by Google

sind. Damit steht auch im Einklang, daß sich bei der Synthese der bis jetzt in Angriff genommenen Dicarbonsäuren (Mesoporphyrine), die wir meist nach zwei verschiedenen Methoden durchführen, kein Widerspruch ergeben hat und es ist selbstverständlich, daß die Synthese aller 15 Isomeren, von denen bis jetzt fünf in krystallisiertem Zustand vorliegen, schon im Hinblick auf die Konstitutionsfrage der Chlorophyll-Porphyrine bewerkstelligt wird, ebenso die der Monocarbonsäuren. Diese Synthesen sollen auch noch deshalb durchgeführt werden, weil sicherlich die genaue Kenntnis zahlreicher, hochmolekularer, isomerer Körper und ihre Unterscheidungsmöglichkeiten auch nach der rein chemischen Seite hin von Interesse sind.

Auf Grund der gewonnenen Ergebnisse leitet sich der Blutfarbstoff vom Ätioporphyrin III ab, das Kopro- und Uroporphyrin dagegen von der Formel I. Es ist also nunmehr auch durch die chemische Untersuchung der Dualismus der Porphyrine mit Sicherheit bewiesen. Ob der Dualismus der Hämine besteht, ist nicht bewiesen, wie oft hervorgehoben[1]) wurde und wir haben zahlreiche Beobachtungen veröffentlicht, die gegen die Existenz des Dualismus der Hämine angeführt werden können. Nachdem jedoch Koproporphyrin durch unsere Untersuchungen im Pflanzenorganismus, in der Hefe, nachgewiesen ist und Koprohämin in der Natur nicht vorkommt, ist Koproporphyrin vielleicht entwicklungsgeschichtlich das ältere. Man kann annehmen, daß die Synthese des Blutfarbstoffs über die Porphyrine läuft und in der Koproreihe die Einführung des Eisens nicht mehr vollzogen wird.

Bei obigen Synthesen benötigten wir wiederum *Hämopyrrol* als Ausgangsmaterial. Die Synthese aus Dipropionylmethan wurde schon früher von Klarer durchgeführt. Wir arbeiteten eine neue, ausgehend vom Propionylessigester, aus, der isonitrosiert und mit Acetessigester nach Knorr zum 2-Methyl-4-äthyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol (X S. 70) kondensiert wird. Durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure

[1]) Z. B. H. **137**, 185 (1924); **153**, 181 u. 183 (1926).

Digitized by Google

wurde wieder wie früher beim Dimethyl-dicarbäthoxypyrrol[1]) in β-Stellung verseift und durch Decarboxylierung dann das 2-Methyl-4-äthyl-5-carbäthoxypyrrol gewonnen. Mit Hilfe von Blausäure und Chlorwasserstoff wurde dann der Aldehydrest eingeführt. Der schon mit Klarer[2]) gewonnene Aldehyd kondensiert sich mit Nitromethan zum schön krystallisierenden 2-Methyl-4-äthyl-5-carbäthoxy-3-nitrovinylpyrrol.

Den Aldehyd selbst benützten wir dann noch weiter zur Kondensation mit Malonsäure zur Acrylsäure, die durch Kohlendioxyd-Abspaltung das entsprechende, schön krystallisierende Vinylpyrrol gab, das als Ausgangsmaterial für ein homologes Hämin dienen soll. Die katalytische Hydrierung ergab 2-Methyl-3,4-diäthyl-5-carbäthoxypyrrol, das sich als identisch mit dem mit Bäumler[3]) auf anderem Wege erhaltenen Körper erwies. Interessanterweise verlief auch hier die Reduktion mit Natriumamalgam negativ in Analogie zum Hämin, dessen ungesättigte Seitenketten im Gegensatz zu denen des Bilirubins sich nicht durch Natriumamalgam hydrieren lassen.

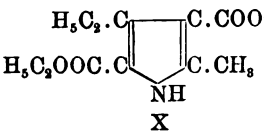
Die Hydrierung der „Acrylsäure" ergab die carbäthoxylierte Methyläthylpyrryl-propionsäure, von der aus die Synthese der vier homologen Koproporphyrine in Angriff genommen ist.

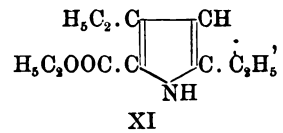
Der Propionylessigester wurde dann weiter zur Synthese des 3-Methyl-2,4-diäthylpyrrols benützt. Die Isonitrosoverbindung wurde nach der Knorrschen Methode in Anwesenheit von Propionylessigester mit Zinkstaub-Eisessig reduziert und so das schön krystallisierende 2,4-Diäthyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol erhalten. Die Ausbeute ist hier weniger gut. Offenbar ist im Propionylessigester die Methylengruppe weniger reaktionsfähig als im Acetessigester.

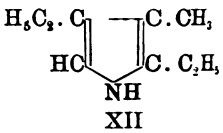
Durch Verseifen in β-Stellung mit konz. Schwefelsäure und Abspaltung der Carboxylgruppe wurde das 2,4-Diäthyl-

[1]) B. **58**, 2818 (1925). [2]) A. **450**, 198 (1926).
[3]) Unveröffentlicht.

Digitized by Google


X


XI


XII

5-carbäthoxypyrrol XI erhalten. Mit Blausäure und Salzsäure wurde darein die Formylgruppe eingeführt, die mittels Hydrazinhydrat und Äthylat zur Methylgruppe reduziert wurde. Das 2,4-Diäthyl-3-methylpyrrol (XII) wurde als Pikrat isoliert.

Bemerkenswert ist in der Reihe der Pyrrole, die in 2,4-Stellung Alkylgruppen enthalten, die Abhängigkeit der Löslichkeit und des Schmelzpunktes von den Äthylgruppen. Der Ersatz einer Methylgruppe durch Äthyl bewirkt eine Erniedrigung des Schmelzpunktes und ein Steigen der Löslichkeit, z. B. in Alkohol. Folgende Tabelle möge einen Überblick geben:

	Schmp. (°)	Löslichkeit in Alkohol
2,4-Dimethyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol . . .	135	leicht löslich
2-Methyl-4-äthyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol . .	115	sehr leicht
2,4-Diäthyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol	90	äußerst leicht
2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol	125	analog
2-Methyl-4-äthyl-5-carbäthoxypyrrol . . .	86	
2,4-Diäthyl-5-dicarbäthoxypyrrol	49	
2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-formylpyrrol .	140	analog
2-Methyl-4-äthyl-5-carbäthoxy-3-formylpyrrol	122	
2,4-Diäthyl-5-carbäthoxy-3-formylpyrrol . .	84	

Weiter wurden dann die bei der neuen Ätioporphyrinsynthese erhaltenen Zwischenprodukte einer neuen Untersuchung unterzogen.

Die aus V (S. 55) erhaltene Hämopyrrolmethan-dicarbonsäure verhält sich beim Kochen mit Eisessig genau so wie das entsprechende Kryptopyrrolderivat. Es tritt Spaltung zu β,β-Methyläthylpyrrol (Opsopyrrol) ein, das durch die blaue Kuppelungsreaktion mit Diazobenzolsulfosäure und Porphyrinbildung mit Ameisensäure erkannt wurde.

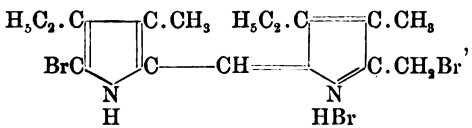
Das Hämopyrrolmethen der Konstitution VIII erhielten

Digitized by Google

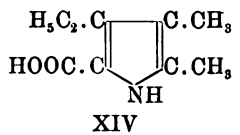
wir auch noch auf einem neuen Wege. Beim Bromieren von Hämopyrrol in Eisessig mit überschüssigem Brom entsteht ein Methen von der Zusammensetzung $C_{16}H_{22}N_2Br_4$. Schmelzp. 140°. Dies gibt beim Behandeln mit Aceton Bromaceton. Hierbei treten zwei Bromatome aus und man erhält das einfach gebromte Methen VIII (S. 58). Dieses Verhalten ist ähnlich dem des Kryptopyrrols, das hier erhaltene Perbromid ist vergleichbar dem des Methens VII aus Kryptopyrrol. Der Unterschied besteht nur darin, daß das einfach gebromte Methen des Hämopyrrols mit Ameisensäure Porphyrin gibt, während beim analogen Kryptopyrrolkörper in Ameisensäure nur Spuren von Porphyrin auftreten.[1])

Behandelt man das Methen VIII in siedendem Eisessig mit Brom, so erhält man ein zweifach bromiertes Methen, das bereits mit konz. Schwefelsäure ergiebig Porphyrin gibt. Wir nehmen an, daß in ihm ein Kern–Bromatom und ein Brom in der α-Methylgruppe sitzt (XIII). Letzteres erleichtert offensichtlich den Übergang in Porphyrin sehr.

Daß die Konstitution des zweifach gebromten Methens richtig ist, dafür ergeben sich Anhaltspunkte. Bei der



XIII



XIV

Bromierung der Hämopyrrol-α-carbonsäure XIV, die übrigens bemerkenswerterweise beträchtlich stabiler ist als das analog konstituierte Kryptopyrrolderivat, entsteht unter Abspaltung von Kohlendioxyd obiges Methen. Bis jetzt ist immer bei der Bromierung von Pyrrol-α-carbonsäuren Brom an Stelle der Carboxylgruppe getreten. Für die weitere Substitution kommt natürlich nur die Methylgruppe in α-Stellung in Betracht, da die Bromierung einer gesättigten Seitenkette in β-Stellung bis jetzt überhaupt noch nicht durchgeführt werden konnte. Die Nachbarschaft der Äthylgruppe zum α-ständigen Bromatom ist bewiesen durch die

[1]) Mit Baumann, unveröffentlicht.

Digitized by Google

Bildung aus der Carbonsäure und für die Bindung der beiden Pyrrolkerne kommt nur die freie α-Stellung des Hämopyrrols in Betracht.

Hämopyrrol selbt setzten wir mit Cyankohlensäureester um zum 2,3-Dimethyl-4-äthyl-5-glyoxylsäureester-pyrrol, das schön krystallisiert. Durch Verseifung entsteht daraus die freie Keto-carbonsäure, die bei der Decarboxylierung den Hämopyrrolaldehyd gibt. Präparativ ist natürlich die direkte Einführung des Formylrestes mit der Blausäuremethode vorteilhafter, die im übrigen noch beträchtlich verbessert wurde dadurch, daß man das salzsaure Imin nicht isolierte. Näheres im experimentellen Teil. Ob die Glyoxylsäure bzw. ihr Ester selbst zur Essigsäure reduzierbar ist, wurde noch nicht untersucht.

Versuche.

Synthese des Mesoporphyrins.

1 g (2-Brommethyl-3-methyl-4-äthylpyrryl)-(2-brommethyl-3-äthyl-4-methylpyrrolenyl)-methen-bromhydrat (VII) und 1,1 g Bis-(2-brom-3-methyl-4-propionsäure-5-pyrryl)-methen-bromhydrat (IX) werden mit 5 g Bernsteinsäure im Ölbad 2 Stunden auf 175—180° erhitzt. Die Schmelze wird in heißem Eisessig gelöst, in konz. HCl gegossen, die Lösung auf etwa 10 Proc. HCl-Gehalt verdünnt und filtriert. Der Rückstand wird zweimal in derselben Weise behandelt. Aus den vereinigten salzsauren Lösungen, die nur noch wenig Verunreinigungen enthalten, wird durch Versetzen mit Natriumacetat das Mesoporphyrin ausgefällt, abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Mit sehr verdünntem Ammoniak wird es wieder in Lösung gebracht und durch Versetzen mit fester Natronlauge bis zu einem Gehalt der Lösung von 6 Proc. NaOH als Natriumsalz abgeschieden. Dieses wird abfiltriert, zuerst mit 1-proc., dann mit $^n/_{10}$-NaOH gut ausgewaschen. Nach dem Trocknen wird das Natriumsalz direkt[1]) mit Methylalkohol–Chlorwasserstoff verestert. Der

[1]) Ein Kunstgriff, der sich bereits bei der analytischen Gewinnung des Mesoporphyrins bewährt hatte.

Digitized by Google

Dimethylester wurde aus Chloroform–Methylalkohol in schönen roten Nadeln erhalten. Ausbeute 360 mg = 31 Proc. d. Th. Schmelzp. 216° korr. Mit analytischem Material keine Depression. Weitere Porphyrine entstanden bei dieser Synthese nicht. Auch gaben die Komponenten, allein mit Bernsteinsäure erhitzt, kein Porphyrin.

4,941 mg Subst.: 13,180 mg CO_2, 3,120 mg H_2O. — 2,960 mg Subst.: 0,255 ccm N (21°, 723 mm).

$C_{36}H_{42}O_4N_4$	Ber. C 72,69	H 7,12	N 9,43
	Gef. „ 72,75	„ 7,07	„ 9,51.

Eisensalz des Methylesters. Zur Lösung des Methylesters in Eisessig wurde eine frisch bereitete Ferroacetatlösung und einige Körnchen Kochsalz gegeben und kurz aufgekocht. Nach dem Erkalten krystallisierte das Eisensalz in prismatischen Nadeln aus, die abgesaugt und mit Eisessig, Wasser und Alkohol ausgewaschen wurden. Umkrystallisiert aus Chloroform–Eisessig. Schmelzp. 246° (korr.). Mit analytischem Material keine Depression.

4,987 mg Subst.: 11,500 mg CO_2, 2,725 mg H_2O, 0,575 mg Fe_2O_3. — 3,646 mg Subst.: 0,266 ccm N (21°, 723 mm).

$C_{36}H_{40}O_4N_4FeCl$	Ber. C 63,19	H 5,90	N 8,20	Fe 8,17
	Gef. „ 62,89	„ 6,11	„ 8,10	„ 8,06.

Kupfersalz des Methylesters. Die heiße Lösung des Methylesters in Eisessig wurde mit einer Lösung von Kupferacetat in Eisessig versetzt, worauf sofort das Kupfersalz auskrystallisierte, das abgesaugt und mit Eisessig und heißem Wasser gut ausgewaschen wurde. Umkrystallisiert aus Chloroform–Eisessig bildet es feine Nädelchen vom Schmelzp. 224° (korr.). Mit analytischem Kupfersalz keine Depression.

4,105 mg Subst.: 9,910 mg CO_2, 2,365 mg H_2O, 0,498 mg CuO. — 3,193 mg Subst.: 0,232 ccm N (21°, 723 mm).

$C_{36}H_{40}O_4N_4Cu$	Ber. C 65,86	H 6,15	N 8,54	Cu 9,69
	Gef. „ 65,84	„ 6,45	„ 8,70	„ 9,69.

Mesoporphyrin-diäthylester. 0,5 g (2,3-Dimethyl-4-äthylpyrryl)-(2,4-dimethyl-3-äthylpyrrolenyl)-methen-bromhydrat und 0,7 g Bis-(2-brom-3-methyl-4-propionsäure-5-pyrryl)-methen-bromhydrat wurden mit 2 g Bernsteinsäure 2 Stunden

Digitized by Google

auf 180° erhitzt und aus der Schmelze in der oben erwähnten Weise das Porphyrin isoliert. Aus dem Natriumsalz wurde durch Verestern mit Äthylalkohol–Chlorwasserstoff der Diäthylester hergestellt. Ausbeute 50 mg. Schmelzp. 204° (korr.). Mit analytischem Material keine Depression.

4,730 mg Subst.: 12,710 mg CO_2, 3,235 mg H_2O. — 3,605 mg Subst.: 0,295 ccm N (21°, 723 mm).

$C_{38}H_{46}O_4N_4$	Ber. C 73,26	H 7,45	N 9,00
	Gef. „ 73,29	„ 7,65	„ 9,04.

Mesohämin.

Mesohämin wurde durch Versetzen der Lösung des Chlorhydrats in Eisessig mit Ferroacetat in schönen dunklen Prismen erhalten. Umkrystallisiert durch Lösen in wenig Pyridin und Eingießen in heißen, mit Natriumchlorid gesättigten Eisessig.

5,211 mg Subst.: 11,780 mg CO_2, 2,675 mg H_2O, 0,636 mg Fe_2O_3. — 2,855 mg Subst.: 0,215 ccm N (21°, 725 mm).

$C_{34}H_{36}O_4N_4FeCl$	Ber. C 62,23	H 5,53	N 8,54	Fe 8,52
	Gef. „ 61,65	„ 5,74	„ 8,26	„ 8,54.

Freies Mesoporphyrin.

Mesoporphyrin-dimethylester wurde mit Bromwasserstoff–Eisessig verseift. Die Aufarbeitung erfolgte in der üblichen Weise. Umkrystallisiert aus essighaltigem Äther.

2,796 mg Subst.: 7,365 mg CO_2, 1,840 mg H_2O. — 4,135 mg Subst.: 0,387 ccm N (22°, 712 mm).

$C_{34}H_{38}O_4N_4$	Ber. C 72,04	H 6,76	N 9,90
	Gef. „ 71,84	„ 7,36	„ 10,15.

Iso-mesoporphyrin.

0,5 g (2-Brommethyl-3-methyl-4-äthylpyrryl)-(2-brommethyl-3-methyl-4-äthylpyrrolenyl)-methen-bromhydrat und 0,53 g Bis-(2-brom-3-methyl-4-propionsäure-5-pyrryl)-methenbromhydrat (IX) wurden in der üblichen Weise mit Bernsteinsäure verschmolzen, das Mesoporphyrin als in $^n/_{10}$-NaOH unlösliches Natriumsalz isoliert und als Dimethylester

Digitized by Google

krystallisiert erhalten. Ausbeute 180 mg. Schmelzp. 277° bis 279° (285° korr.).

4,184 mg Subst.: 11,150 mg CO_2, 2,785 mg H_2O. — 3,027 mg Subst.: 0,258 ccm N (21°, 724 mm Hg).

$C_{36}H_{40}O_4N_4$	Ber. C 72,68	H 7,12	N 9,43
	Gef. „ 72,68	„ 7,45	„ 9,47.

(3-Äthyl-4,5-dimethylpyrryl)-(2,4-dimethyl-3-äthylpyrrolenyl)-methenchlorhydrat.

15 g Kryptopyrrolaldehyd (dargestellt nach A. **452**, 292) und 12 g Hämopyrrol werden unter schwachem Erwärmen in möglichst wenig Alkohol gelöst und 2 ccm konz. Salzsäure hinzugegeben. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade beginnt schon in der Hitze das salzsaure Methen in prachtvollen, rötlich-gelben Krystallen mit blauer Fluorescenz auszukrystallisieren. Nach kurzer Zeit ist alles erstarrt. Nach dem Absaugen wird zuerst mit salzsäurehaltigem Alkohol und schließlich mit Wasser gut ausgewaschen.

Das salzsaure Methen ist löslich in Eisessig, Chloroform, Äther, in heißem Alkohol, ein wenig auch in Wasser.

Zur Analyse wurde aus Chloroform–Petroläther umkrystallisiert. Beim Erhitzen über 200° zersetzt sich das Salz ohne scharfen Zersetzungspunkt.

4,598 mg Subst.: 11,715 mg CO_2, 3,585 mg H_2O. — 2,874 mg Subst.: 0,248 ccm N (18°, 715 mm).

$C_{17}H_{25}N_2Cl$	Ber. C 69,70	H 8,61	N 9,57
	Gef. „ 69,49	„ 8,72	„ 9,53.

Freie Base: Das salzsaure Methen wird in Äther gelöst und mit verdünntem Ammoniak geschüttelt, bis die alkalische Reaktion bestehen bleibt. Nachdem die ätherische Lösung gründlich mit Wasser ausgewaschen war, wurde sie mit entwässerter Soda getrocknet und im Vakuum eines Exsiccators eingedunstet, worauf nach kurzem Reiben mit dem Glasstab der Rückstand krystallisiert.

Das freie Methen ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Aus Alkohol–Wasser umkrystalli-

Digitized by Google

siert, bildet es gelbe, prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 80°, die sich bald braun färben.

4,030 mg Subst.: 11,730 mg CO_2, 3,500 mg H_2O. — 3,317 mg Subst.: 0,311 ccm N (19°, 715 mm).

$C_{17}H_{24}N_2$	Ber.	C 79,62	H 9,44	N 10,93
	Gef.	„ 79,39	„ 9,71	„ 10,64.

Pikrat. Das Methen wird in Äther gelöst und mit feucht-ätherischer Pikrinsäurelösung versetzt, wobei sofort das Pikrat in schönen gelben Nadeln auskrystallisiert, die durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt wurden. Schmelzpunkt 185° (Zers.).

2,801 mg S. 0,375 ccm N (18°, 716 mm).

Ber. N 14,43 Gef. N 14,81.

Das freie Methen ist gegen Alkalien sehr empfindlich. Wird die alkoholische Lösung mit einigen Tropfen Natronlauge erwärmt, so fallen dunkelgrüne Schmieren aus, die bald fest werden, aber nicht krystallisierten. Derselbe Körper entstand auch, als das salzsaure Methen mit 10-proc. Natronlauge gekocht und das Wasser abdestilliert wurde, wobei keine flüchtigen Pyrrolbasen übergingen, so daß eine Aufspaltung des Moleküls hierdurch nicht bewirkt wurde.

In heißem Alkohol, in Äther und Chloroform löst sich der Körper mit brauner Farbe, in Ameisensäure und Eisessig mit intensiv dunkelgrüner Farbe. Er wurde nicht näher untersucht.

Ätioporphyrin III aus (3-Äthyl-4,5-dimethylpyrryl)-(2,4-dimethyl-3-äthylpyrrolenyl)-methenchlorhydrat und Bis(2-Brom-3-methyl-4-äthyl-5-pyrryl)-methen. [1,3,5,8-Tetramethyl-2,4,6,7-Tetraäthylporphin].

Molekulare Mengen der Komponenten (7 g bzw. 10 g) werden mit 250 g Bromwasserstoff–Eisessig und 250 ccm Eisessig 4 Stunden im Autoklaven mit Silbereinsatz und versilbertem Manometer auf 140° erhitzt. Der Druck steigt dabei auf 12—15 Atmosphären. Die dunkelrote Lösung, in der nur sehr wenig kohlige Abscheidungen waren, wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft, der Rückstand in Chloroform aufgenommen und filtriert. Die Chloroformlösung wurde mehrmals mit 20-proc. Salzsäure ausgeschüttelt, um den größten Teil der unveränderten Methene zu entfernen, dann mit Wasser und öfters mit Sodalösung gründlich durchgeschüttelt. Nach neuerlichem Waschen mit Wasser und Trocknen mit ent-

Digitized by Google

wässertem Natriumcarbonat wurde die Lösung auf ein kleines Volumen eingeengt. Nach Versetzen mit heißem Methylalkohol krystallisierte das Porphyrin aus. Ausbeute: 2,5 g. Es wurde mehrmals aus Chloroform–Methylalkohol und, um die letzten fest anhaftenden Spuren von Halogen zu entfernen, aus Pyridin umkrystallisiert. Die Beilstein-Probe war zwar noch immer positiv, doch gab die quantitative Bestimmung nach Carius keinerlei wägbare Mengen von Halogensilber. Der Schmelzpunkt lag bei 360°. Zur Analyse wurde bei 110° im Vakuum konstant getrocknet.

4,258 mg Subst.: 12,465 mg CO_2, 3,035 mg H_2O. — 3,368 mg Subst.: 0,364 ccm N (17°, 715 mm).

$C_{32}H_{38}N_4$	Ber.	C 80,28	H 8,01	N 11,71
	Gef.	„ 79,84	„ 7,98	„ 11,97.

Das *Kupfersalz* wurde durch Versetzen der Lösung des Porphyrins in Eisessig mit Kupferacetat in Eisessig erhalten. Rote Nadeln. Umkrystallisiert aus Pyridin–Eisessig; bei 110° getrocknet.

3,069 mg Subst.: 8,050 mg CO_2, 1,940 mg H_2O, 0,426 mg CuO. — 2,862 mg Subst.: 0,264 ccm N (19°, 723 mm).

$C_{32}H_{36}N_4Cu$	Ber.	C 71,12	H 6,72	Cu 11,77	N 10,39
	Gef.	„ 71,54	„ 7,07	„ 11,09	„ 10,01.

Das *Eisensalz* wurde auch nach der üblichen Methode erhalten. Aus Chloroform–Äther umkrystallisiert, bildete es dunkle, würfelähnliche Krystalle.

3,922 mg Subst.: 9,780 mg CO_2, 2,270 mg H_2O, 0,525 mg Fe_2O_3.

$C_{32}H_{36}N_4FeCl$	Ber.	C 67,65	H 6,39	Fe 9,84
	Gef.	„ 68,01	„ 6,48	„ 9,36.

Die Absorptionsspektren dieses wie der unten beschriebenen Ätioporphyrine sind untereinander, wie auch mit den bisher bekannten vollkommen übereinstimmend, wie durch Übereinanderprojizieren der Spektren mittels Vergleichsprisma festgestellt wurde, so daß auf eine Wiedergabe der Zahlen hier verzichtet werden kann [vgl. A. **450**, 160 (1926)].

Hexabromverbindung von III.

300 mg Porphyrin wurden in 150 ccm Eisessig gelöst und 10 ccm einer 20-proc. Lösung von Brom in Eisessig hinzugegeben. Die Bromverbindung beginnt sofort in rötlich-violetten Nadeln zu krystallisieren. Nach mehrstündigem Stehen wurde abgesaugt und mit wenig Eisessig aus-

Digitized by Google

gewaschen. Ausbeute 500 mg. Umkrystallisiert wurde aus Eisessig und bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum über Phosphorpentoxyd und Ätzkali getrocknet.

7,516 mg Subst.: 8,680 mg AgBr.

$C_{32}H_{36}N_4Br_6$ Ber. Br 50,17 Gef. Br 49,15.

Der zu tiefe Wert für das Brom dürfte davon herrühren, daß beim Umkrystallisieren Spuren von Brom abgespalten worden sind.

Wird der Bromkörper mit wäßrigem Aceton (etwa 60-proc.) übergossen, so tritt Bromaceton auf (nachgewiesen durch den stechenden Geruch und der zu Tränen reizenden Wirkung auf die Augen), wobei nach einiger Zeit das neutrale Porphyrinspektrum zu beobachten ist. Schneller tritt dies ein, wenn ein Gemisch von Aceton mit Äther oder Methylalkohol verwendet wird.

Versuche zur Fraktionierung des Ätioporphyrins.

Eine Fraktionierung durch Krystallisation des Porphyrins selbst war nicht möglich, ebensowenig nach der Salzsäure–Äthermethode. Beim Bromieren der Schmetterlingkrystallformen aus Opsopyrrol[1]) traten zwei verschiedene Bromkörper auf, die krystallographisch identisch waren mit denen aus den einheitlichen Komponenten, aus welchen die Schmetterlinge durch Zusammenkrystallisieren erhalten werden konnten. Deshalb konnte die Überführung des Porphyrins in die Hexabromverbindung, fraktionierte Krystallisation derselben und Rückverwandlung mit Aceton in das Ausgangsmaterial Aussicht auf Erfolg haben.

500 mg Porphyrin wurden in 200 ccm Eisessig gelöst und mit Brom–Eisessiglösung versetzt. Die zuerst ausfallenden Anteile wurden abfiltriert, die Mutterlaugen zur weiteren Krystallisation stehen gelassen, wieder die Krystalle abgesaugt und so fort wurden vier Fraktionen des Bromkörpers erhalten. Schließlich wurde die Endmutterlauge im Vakuum eines Natronkalk-exsiccators eingedunstet.

Sämtliche Fraktionen zeigten jedoch dieselbe Krystallform („71°-Bromid"), und auch das durch Behandlung mit Aceton erhaltene freie Porphyrin war immer dasselbe, was sich aus der krystallographischen Untersuchung und dem Schmelzpunkt ergab. Eine neuerliche Fraktionierung eines zuerst erhaltenen Anteils ergab dasselbe Bild.

Anhaltspunkte für das Auftreten von Isomeren haben sich also nicht ergeben.

[1]) H. Fischer u. Treibs, A. **450**, 146 (1926).

Digitized by Google

Das aus dem Mesoporphyrin hergestellte Ätioporphyrin wurde derselben Fraktionierung unterworfen, doch ebenfalls ohne Erfolg.

(2-Brommethyl-3-methyl-4-äthylpyrryl)-(2-brommethyl-3-äthyl-4-methylpyrrolenyl)-methenbromhydrat (VII).

1 g (2,3-Dimethyl-4-äthylpyrryl)-(2,4-dimethyl-3-äthylpyrrolenyl)-methen in 15 ccm Eisessig gelöst, wurde mit 1,1 g Brom (2 Mol) versetzt und unter Rückfluß gekocht, bis die Bromdämpfe zum größten Teil verschwunden waren. Schon in der Hitze krystallisierte das Bromierungsprodukt in roten Nadeln aus, die nach dem Erkalten abgesaugt und mit Eisessig und Äther ausgewaschen wurden. Umkrystallisiert aus Eisessig. Zersetzungspunkt über 230°. Ausbeute 1,1 g.

3,599 mg Subst.: 5,495 mg CO_2, 1,670 mg H_2O. — 5,053 mg Subst.: 5,757 mg AgBr. — 3,162 mg Subst.: 0,168 ccm N (18°, 719 mm).

$C_{17}H_{23}N_2Br_3$	Ber.	C 41,22	H 4,68	N 5,66	Br 48,44
	Gef.	„ 41,64	„ 5,19	„ 5,90	„ 48,49.

(2-Brommethyl-3-methyl-4-äthylpyrryl)-(2-brommethyl-3-methyl-4-äthylpyrrolenyl)-methenbromhydrat.

1 g Bis-(2,3-dimethyl-4-äthylpyrryl)-methenbromhydrat (aus Hämopyrrol und Ameisensäure mit Bromwasserstoffsäure erhalten) gab, in derselben Weise bromiert, ebenfalls ein schön krystallisiertes Dibrommethenbromhydrat. Aus Eisessig umkrystallisiert, bildet es rötliche Nadeln mit stark grüner Fluorescenz. Ausbeute 1 g.

3,911 mg Subst.: 5,995 mg CO_2, 1,760 mg H_2O. — 7,880 mg Subst.: 9,172 mg AgBr.

$C_{17}H_{23}N_2Br_3$	Ber.	C 41,22	H 4,68	N 5,66	Br 48,44
	Gef.	„ 41,80	„ 5,03	„ —	„ 49,53.

Aus beiden Salzen gelang es nicht, die freie Base zu erhalten. Auch hierbei entstehen dunkle, amorphe Körper, die in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich sind. Vermutlich ist diese Erscheinung durch die CH_2Br-Gruppen bedingt, die bekanntlich sehr reaktionsfähig sind und wahrscheinlich bei der Behandlung mit Alkali verändert werden, oder zu weiteren Kondensationen Anlaß geben.

Digitized by Google

Ätioporphyrin III.

1,3,5,8-Tetramethyl-2,4,6,7-tetraäthylporphin.

1,1 g (2-Brommethyl-3-methyl-4-äthylpyrryl)-(2-brommethyl-3-äthyl-4-methylpyrrolenyl)-methen-bromhydrat und 1 g Bis-(2-brom-3-methyl-4-äthyl-5-pyrryl)-methen-bromhydrat wurden mit 3 g Bernsteinsäure innig verrieben und $2^1/_2$ Stunden im Ölbad auf 190° erhitzt, wobei Ströme von HBr entwichen. Die Schmelze wurde zur Entfernung der Bernsteinsäure mit Natronlauge ausgezogen, der Rückstand mit Methylalkohol extrahiert und hierauf das Ätioporphyrin durch Extraktion mit Chloroform gewonnen. Nach Einengen der Chloroformlösung und Versetzen mit Methylalkohol krystallisiert das Porphyrin aus. Umkrystallisiert aus Pyridin wird es in sehr reinen, langen, prismatischen Nadeln erhalten; Schmelzp. 360° (bestimmt durch Auflegen auf den heißen Pregl-Block). Ausbeute 200 mg = 20 Proc. d. Th. Die Komponenten für sich mit Bernsteinsäure geschmolzen, gaben kein Porphyrin.

4,104 mg Subst.: 12,075 mg CO_2, 2,865 mg H_2O. — 1,915 mg Subst.: 0,206 ccm N (21°, 723 mm).

$C_{32}H_{38}N_4$	Ber.	C 80,28	H 8,01	N 11,71
	Gef.	„ 80,19	„ 7,81	„ 11,87.

Krystallographischer Befund von Herrn Prof. Steinmetz: „Das Präparat III unterscheidet sich in keiner Weise grundsätzlich von den Krystallen der typischen Schmetterlinge, es ist nur kleiner und weniger schön ausgebildet. Die Durchkreuzungswinkel wurden gemessen zu 68—70°, die Auslöschungsschiefen an den Kreuzbalken zu 25—30°, also lauter Zahlen, die mit den an den typischen Schmetterlingen gemessenen übereinstimmen. Es ist jedenfalls kein Grund vorhanden, auf Grund der krystallographischen Befunde eine von den übrigen Schmetterlingskrystallen wesentlich abweichende Zusammensetzung zu vermuten."

Mischkrystallisationsversuche.

1. 1 mg Ätioporphyrin I gab, mit 1 mg Ätioporphyrin III zusammenkrystallisiert, Schmetterlinge.

2. 1 mg Ätioporphyrin I gab mit 1 mg Ätioporphyrin aus Mesoporphyrin ebenfalls Schmetterlinge.

3. 1 mg Ätioporphyrin III ergab, sowohl mit 1 mg Iso-ätioporphorphyrin II, als auch mit Ätioporphyrin aus Mesoporphyrin zusammen krystallisiert, keine Änderung in der Krystallform.

Digitized by Google

4. Iso-ätioporphyrin II und Ätioporphyrin aus Mesoporphyrin gab ebenfalls keine Änderung der Krystallform.

5. Ätioporphyrin I gab mit Ätioporphyrin IV Schmetterlinge.

6. Ätioporphyrin III gab mit Ätioporphyrin IV keine Schmetterlinge.

Ätioporphyrin III.

0,1 g Bis-(2-Brom-3-äthyl-4-methylpyrryl)-methenbromhydrat und 0,1 g (2-Brommethyl-3-methyl-4-äthylpyrryl)-(2-brommethyl-3-äthyl-4-methyl-pyrrolenyl)-methenbromhydrat werden mit 1 g Bernsteinsäure im Ölbad eine Stunde auf 195° erhitzt. Aufarbeitung in der üblichen Weise. Ausbeute 50 mg = 46 Proc. d. Th. Krystallform: Schmetterlinge. Schmelzp. 360°. Zur Analyse wurde aus Pyridin umkrystallisiert.

3,768 mg Subst.: 11,080 mg CO_2, 2,795 mg H_2O. — 3,269 mg Subst.: 0,357 ccm N (22°, 704 mm).

$C_{32}H_{38}N_4$	Ber.	C 80,28	H 8,01	N 11,71
	Gef.	„ 80,18	„ 8,27	„ 11,71.

Ätioporphyrin IV.

0,1 g Bis-(2-Brom-3-äthyl-4-methyl-5-pyrryl)-methenbromhydrat und 0,1 g (2-Brommethyl-3-methyl-4-äthylpyrryl)-(2-brommethyl-3-methyl-4-äthylpyrrolenyl)-methenbromhydrat werden mit 0,5 g Bernsteinsäure $1^1/_2$ Stunden auf 190° erhitzt. Nach Entfernung der Bernsteinsäure mit Natronlauge wird der Rückstand zuerst mit Methylalkohol, dann mit Chloroform extrahiert. Aus der eingeengten Chloroformlösung krystallisiert das Porphyrin nach Zusatz von Methylalkohol aus. Ausbeute 45 mg = 40 Proc. der Theorie. Schmelzp. 355°.

4,881 mg Subst.: 14,370 mg CO_2; 3,660 mg H_2O). — 3,645 mg Subst.: 0,403 ccm N (19°, 711 mm).

$C_{32}H_{38}N_4$	Ber.	C 80,28	H 8,01	N 11,71
	Gef.	„ 80,29	„ 8,39	„ 12,09.

2-Methyl-4-äthyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol (X).

30 g Propionylessigester werden in 150 ccm Eisessig gelöst. Unter Rühren und Eiskühlung läßt man bei einer Temperatur von + 5—10° sehr langsam eine konz. wäßrige

Digitized by Google

Lösung von 15 g Natriumnitrit zutropfen. Bei gewöhnlicher Temperatur wird noch 1 Stunde gerührt, damit sich alles Nitrit umsetzt, und dann 27 g Acetessigester zugegeben. Hierauf trägt man allmählich 35 g Zinkstaub ein, wobei die Temperatur 70—80° nicht übersteigen soll, da sonst teilweise Zersetzung unter Dunkelfärbung der Lösung eintritt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 2 Stunden auf siedendem Wasserbad erwärmt, bis sich der Zinkstaub vollständig gelöst hat. Durch Eingießen in Eiswasser wird das Pyrrolderivat ausgefällt. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es weiße lange Nadeln vom Schmelzpunkt 115° (korr.). Ausbeute 30 g.

Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig; in Ligroin in der Kälte schwer löslich.

Zur Analyse wurde über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei 60° getrocknet.

3,493 mg Subst.: 7,912 mg CO_2, 2,367 mg H_2O. — 4,817 mg Subst.: 0,246 ccm N (17°, 723 mm).

$C_{13}H_{19}O_4N$	Ber.	C 61,62	H 7,56	N 5,54
	Gef.	„ 61,77	„ 7,58	„ 5,71.

2-Methyl-4-äthyl-5-carbäthoxypyrrol-3-carbonsäure.

30 g scharf getrocknetes und fein pulverisiertes 2-Methyl-4-äthyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol werden in 100 ccm konz Schwefelsäure langsam unter Rühren eingetragen, wobei zur Vermeidung von Verseifung in α-Stellung die Temperatur von 40° nicht überschritten werden darf. Man läßt das Reaktionsgemisch noch 20 Minuten bei 40° stehen und gießt auf fein zerstoßenes Eis, wobei die Carbonsäure ausfällt und filtriert. Zur Reinigung löst man das Rohprodukt in verdünnter Natronlauge, filtriert von kleinen Mengen unverseiften Ausgangsmaterials ab und fällt die Säure mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach kongosauren Reaktion. Die amorph ausgefällte Säure wird abgesaugt, mit Wasser schwefelsäurefrei gewaschen und getrocknet. Ausbeute 20 g.

Zur Analyse wird aus Aceton–Wasser umkrystallisiert. Feine weiße Nädelchen. Schmelzp. 245°.

Digitized by Google

4,468 mg Subst.: 9,520 mg CO_2, 2,685 mg H_2O. — 5,217 mg Subst.: 0,306 ccm N (17°, 723 mm).

$C_{11}H_{15}O_4N$	Ber.	C 58,63	H 6,72	N 6,22
	Gef.	„ 58,11	„ 6,73	„ 6,56.

Decarboxylierung der Carbonsäure zum 2-Methyl-4-äthyl-5-carbäthoxypyrrol.

Die scharf getrocknete und fein gepulverte Säure wird in einem Schwertkolben möglichst rasch zum Schmelzen erhitzt. Wenn die Kohlensäure entwichen ist, destilliert man das Pyrrolderivat über, das in der Vorlage bald erstarrt. Umkrystallisiert aus Alkohol–Wasser, Schmelzp. 86°.

Der Mischschmelzpunkt mit dem aus 2-Methyl-4-äthylpyrrol durch Einführung des Carbäthoxyrestes mittels Grignardreagens [A. **450**, 200 (1926)] erhaltenen Produktes ergab keine Depression.

Durch Einführung der Formylgruppe in die β-Stellung nach H. Fischer und Klarer [A. **450**, 200 (1926)] wurde der 2-Methyl-4-äthyl-5-carbäthoxypyrrol-3-aldehyd erhalten, der bei der Reduktion nach Wolff-Kishner Hämopyrrol ergab. Siedep. 85° bei 12 mm. Pikrat: Schmelzp. 123°.

2,3-Dimethyl-4-äthyl-5-carbäthoxypyrrol.

Die Grignardlösung aus 6 g Magnesium, 25 g Bromäthyl und 150 ccm absolutem Äther läßt man langsam zu einer Lösung von 25 g Hämopyrrol in 150 ccm absolutem Äther unter ständigem Umschütteln fließen. Nach zweistündigem Kochen gibt man unter Eiskühlung allmählich 23 g Chlorkohlensäureester, mit dem doppelten Volumen Äther verdünnt, hinzu. Nach weiterem vier- bis sechsstündigem Kochen wird mit konz. wäßriger Ammoniumchloridlösung zersetzt, die ätherische Schicht abgetrennt, diese zuerst mit Ammoniumchloridlösung, dann mit Wasser gut ausgeschüttelt. Durch Ausschütteln mit 15-proc. Salzsäure kann aus dem Äther etwas unverändertes Hämopyrrol herausgeholt werden. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wird der Äther abdestilliert und der Rück-

Digitized by Google

stand aus Alkohol–Wasser umkrystallisiert. Weiße Blättchen vom Schmelzp. 97°. Ausbeute 25—30 g.

3,083 mg Subst.: 7,663 mg CO_2, 2,406 mg H_2O. — 4,534 mg Subst.: 0,287 ccm N (15°, 722 mm).

$C_{11}H_{17}O_2N$	Ber.	C 67,74	H 8,78	N 7,18
	Gef.	„ 67,81	„ 8,73	„ 7,13.

2,3-Dimethyl-4-äthylpyrrol-5-carbonsäure (XIV).

2 g 2,3-Dimethyl-4-äthyl-5-carbäthoxypyrrol werden mit 60 ccm Alkohol und 30 ccm 8-proc. Natronlauge vier Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Verdampfen des Alkohols wird mit Wasser verdünnt, filtriert und unter starker Kühlung mit 10-proc. Salzsäure bis zu schwach kongosaurer Reaktion angesäuert. Die Carbonsäure fällt in weißen derben Nadeln aus, die abgesaugt und säurefrei gewaschen werden. Ausbeute 1,2 g. Umkrystallisiert aus Chloroform–Petroläther. Schmelzp. 142° unter Zersetzung.

4,933 mg Subst.: 11,750 mg CO_2, 3,538 mg H_2O. — 3,068 mg Subst.: 0,244 ccm N (20°, 719 mm).

$C_9H_{13}O_2N$	Ber.	C 64,63	H 7,84	N 8,38
	Gef.	„ 64,84	„ 8,01	„ 8,25.

2-Brommethyl-3-methyl-4-äthyl-5-carbäthoxypyrrol.

10 g Hämocarbäthoxypyrrol werden in 10 ccm Eisessig gelöst und bei 35—40° allmählich mit 7,5 ccm einer Lösung von 40 g Brom in 20 g Eisessig versetzt. Durch zeitweises Eintauchen in kaltes Wasser hält man die Temperatur stets bei etwa 40°. Das Reaktionsprodukt erstarrt nach kurzer Zeit. Nach 2 Stunden wird scharf abgesaugt, gut mit Eisessig und Äther ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet. Ausbeute 16 g.

Die so erhaltene Substanz ist wahrscheinlich ein labiles Bromhydrat, das sehr leicht HBr abspaltet. Es ist in Eisessig und Benzol in der Kälte schwer löslich, beim Erwärmen spaltet sich HBr ab. Zur Reinigung wurde dieses Bromhydrat in der Kälte in Chloroform gelöst und vorsichtig mit Petroläther ausgefällt, wobei es in kleinen, fast farblosen Prismen erhalten wurde. Schmelzp. 115° u. Zers.

Digitized by Google

Zur Analyse wurde bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum über Phosphorpentoxyd, Ätzkali und Paraffin konstant getrocknet.

3,341 mg Subst.: 5,103 mg CO_2, 1,534 mg H_2O. — 3,401 mg Subst.: 3,020 mg AgBr.

$(C_{11}H_{16}O_2NBr)_2HBr$	Ber.	C 41,97	H 5,29	Br 38,12
	Gef.	„ 41,66	„ 5,14	„ 37,79.

Wird das Bromhydrat mit trocknem Benzol übergossen und rasch erwärmt, so geht es unter Abspaltung von HBr in Lösung. Beim raschen Abkühlen krystallisiert der freie Bromkörper in feinen weißen, verfilzten Nadeln vom Schmelzp. 134° aus. Beim längeren Erwärmen der Lösung in Benzol tritt Zersetzung ein. Ausbeute 60 Proc. d. Th.

Zur Analyse wurde zweimal aus Benzol umkrystallisiert und im Vakuum über Phosphorpentoxyd und Paraffin konstant getrocknet.

4,120 mg Subst.: 7,215 mg CO_2, 2,290 mg H_2O. — 5,136 mg Subst.: (N nach Kjeldahl) 1,93 ccm $^n/_{100}$-HCl. — 6,555 mg Subst.: 4,514 mg AgBr.

$C_{11}H_{16}O_2NBr$	Ber.	C 48,16	H 5,89	N 5,11	Br 29,16
	Gef.	„ 47,77	„ 6,22	„ 5,26	„ 29,30.

Bis-(3-methyl-4-äthyl-5-carbäthoxypyrryl)-methan (V).

Während das obenerwähnte Bromhydrat schon beim Verkochen mit Methylalkohol allein das Dipyrrylmethan liefert, erhält man dieses aus dem aus Benzol umkrystallisierten Bromkörper nur bei Zusatz von Bromwasserstoffsäure.

Bei Verwendung von 50 ccm Methylalkohol auf 10 g Bromkörper krystallisiert der größte Teil des Methans bereits in der Hitze aus. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit kaltem Methylalkohol ist das Methan zur weiteren Verarbeitung schon rein genug. Umkrystallisiert aus Methylalkohol bildet es feine weiße Nädelchen vom Schmelzp. 148°. Ausbeute 5 g aus 10 g Bromkörper.

2,942 mg Subst.: 7,233 mg CO_2, 2,118 mg H_2O. — 2,370 mg Subst.: 0,165 ccm N (16°, 719 mm).

$C_{21}H_{30}O_4N_2$	Ber.	C 67,33	H 8,07	N 7,49
	Gef.	„ 67,05	„ 8,06	„ 7,76.

Digitized by Google

Bis-(3-methyl-4-äthylpyrryl)-methan-5-5'-dicarbonsäure.

5 g carbäthoxyliertes Methan werden mit einer Lösung von 3 g NaOH in 50 ccm Alkohol und 20 ccm Wasser 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Verdampfen des Alkohols wird mit Wasser verdünnt, von geringen Mengen Verunreinigungen abfiltriert und unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure bis zu schwach kongosaurer Reaktion versetzt, wobei die Säure als amorpher weißer Körper ausfällt. Allmählich, besonders im Sonnenlicht, färbt sich die Säure dunkel. Nach kurzem Stehen wird abgesaugt und mit Wasser schwefelsäurefrei gewaschen und auf Ton getrocknet. Ausbeute 2,5 g. Zur Analyse wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 211°.

3,861 mg Subst.: 9,040 mg CO_2, 2,600 mg H_2O. — 4,465 mg Subst.: 0,339 ccm N (21°, 715 mm).

$C_{17}H_{22}N_2O_4$	Ber.	C 64,11	H 6,97	N 8,80
	Gef.	„ 63,85	„ 7,54	„ 8,30.

Ätioporphyrin II aus der Methandicarbonsäure.

5 g Bis-(3-methyl-4-äthylpyrryl)-methan-5-5'-dicarbonsäure werden in 50 ccm Ameisensäure suspendiert und bei 30—40° unter Durchleiten von Luft 8—10 Tage stehen gelassen. Die verdunstende Ameisensäure wurde immer ersetzt. Unter Kohlensäureentwicklung trat bald Dunkelfärbung auf, das saure Porphyrinspektrum war schon nach kurzer Zeit zu bemerken. Das Reaktionsgemisch wurde mit 20 ccm konz. Salzsäure versetzt und das Chlorhydrat des Porphyrins in Chloroform aufgenommen. Durch Ausschütteln der Chloroformlösung mit 25-proc. Salzsäure konnte ein großer Teil der Nebenprodukte entfernt werden. Nach dem Ausschütteln mit Sodalösung, dann mit Wasser und Trocknen mit wasserfreier Soda wurde das Chloroform zum größten Teil abdestilliert. Auf Zusatz von Methylalkohol krystallisierte das Porphyrin aus. Es wurde dann noch mehrmals aus Chloroform–Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute 0,4 g. Schmelzp. 366° (Pregl-Block).

4,180 mg Subst.: 12,350 m CO_2, 3,100 mg H_2O. — 3,844 mg Subst.: 0,414 ccm N (20°, 720 mm).

Digitized by Google

$C_{32}H_{38}N_4$	Ber.	C 80,28	H 8,01	N 11,71
	Gef.	„ 80,58	„ 8,49	„ 11,87.

Kupfersalz daraus: 50 mg Porphyrin wurden in 10 ccm Eisessig gelöst und dazu eine heiße Lösung von Kupferacetat in Eisessig gegeben. Sofort tritt Farbumschlag nach Dunkelrot ein und das Kupfersalz krystallisiert in prachtvoll roten Nadeln schon in der Hitze aus. Es wurde noch warm abgesaugt, zuerst mit Eisessig, dann mit heißer, verdünnter Essigsäure, schließlich mit Wasser und Alkohol–Äther ausgewaschen. Umkrystallisiert aus Pyridin–Eisessig.

5,217 mg Subst.: 13,540 mg CO_2, 3,345 mg H_2O, 0,763 mg CuO.

$C_{32}H_{36}N_4Cu$	Ber.	C 71,12	H 6,72	Cu 11,77
	Gef.	„ 70,77	„ 7,17	„ 11,95.

Eisensalz.

Das Ätiohämin wurde erhalten, indem die heiße Lösung von 50 mg Porphyrin in 10 ccm Eisessig mit einer frisch dargestellten Lösung von Ferroacetat in Eisessig und einigen Körnchen Kochsalz versetzt wurde. Beim Erkalten krystallisierte das Ätiohämin in schönen, dunkelblau schillernden, würfelähnlichen Krystallen aus, die abgesaugt und mit Eisessig und Äther ausgewaschen wurden. Umkrystallisiert aus Chloroform–Äther.

4,122 mg Subst.: 10,170 mg CO_2, 2,525 mg H_2O, 0,560 mg Fe_2O_3

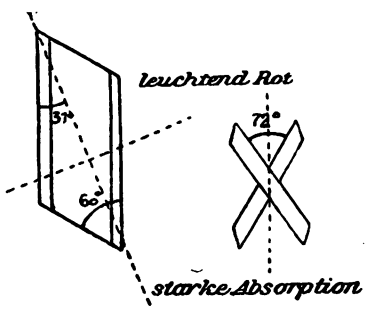
$C_{32}H_{36}N_4FeCl$	Ber.	C 67,65	H 6,39	Fe 9,84
	Gef.	„ 67,29	„ 6,85	„ 9,50.

Zum Zwecke der krystallographischen Untersuchung wurde der Hexabromkörper durch Versetzen einer Lösung des Porphyrins in Eisessig mit Brom dargestellt. Er zeigte die Krystallform des Ätioporphyrins I.[1])

Das Ätioporphyrin selbst zeigte nach den Messungen von Herrn Prof. Steinmetz nebenstehend abgebildete Krystallform.

Die Auslöschung ist stark. Absorption bei 29—36°, im Mittel 31°.

Daneben sind auch Andreaskreuze mit Durchkreuzungswinkel von etwa 72° enthalten, ebenso wie beim Isoätioporphyrin.



[1]) A. 450, 192 (1926).

Digitized by Google

1 mg dieses Ätioporphyrins gab mit 1 mg Atioporphyrin I zusammen aus Chloroform–Methylalkohol umkrystallisiert quantitativ die Schmetterlingsform. 1 mg Isoätioporphyrin ergab wieder dieselbe Krystallform.

Bis-(2-Brom-3-äthyl-4-methyl-5-pyrryl)-methen (VI).

1 g Bis-(3-methyl-4-äthylpyrryl)-methan-5,5′-dicarbonsäure wird in 10 ccm Eisessig in der Kälte aufgeschlämmt und auf einmal mit 1 g Brom versetzt. Unter Erwärmung und Abspaltung von Kohlensäure tritt die Reaktion ein, wobei Ströme von HBr entweichen. Das bromwasserstoffsaure Salz krystallisiert sofort aus. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und mit Eisessig und Äther gut ausgewaschen. Es bildet schöne rote Prismen, löslich in heißem Eisessig, Ameisensäure. Umkrystallisiert aus Chloroform–Petroläther oder Eisessig.

Beim Erhitzen über 200° zersetzt sich das Salz ohne scharfen Zersetzungspunkt. Die Analysen stimmten nicht auf ein einfaches bromwasserstoffsaures Salz, es ist weniger als 1 Mol HBr in ihm enthalten.

Die *freie Base* wurde erhalten, indem das mit wenig Alkohol benetzte Salz mit wäßrigem, verdünntem Ammoniak kurze Zeit geschüttelt wurde, wobei die Farbe in Gelb umschlägt. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser wird wegen der Schwerlöslichkeit des freien Methens in allen Lösungsmitteln aus der Hülse mit Alkohol extrahiert. Auch durch kurzes Kochen des Salzes mit Pyridin kann die freie Base erhalten werden:

Zur Analyse wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 180°.

4,620 mg Subst.: 8,070 mg CO_2, 1,950 mg H_2O. — 2,600 mg Subst.: 0,172 ccm N (16°, 719 mm). — 7,680 mg Subst.: 7,426 mg AgBr.

$C_{15}H_{18}N_2Br_2$	Ber.	C 46,63	H 4,70	N 7,26	Br 41,41
	Gef.	„ 47,64	„ 4,72	„ 7,41	„ 41,15.

Pikrat. Das freie Methen wurde in viel Äther gelöst und mit feuchtätherischer Pikrinsäurelösung versetzt. Nach kurzer Zeit krystallisiert das Pikrat in prachtvollen roten Nadeln aus, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Schmelzp. 169°.

3,218 mg Subst.: 0,335 ccm N (21°, 718 mm).

Ber. N 11,39 Gef. N 11,43.

Digitized by Google

Ätioporphyrin II aus Bis-(2-Brom-3-äthyl-4-methyl-5-pyrryl)-methen und Bis-(2,4-Dimethyl-3-äthyl-5-pyrryl)-methen.

Molekulare Mengen beider Methene (0,23 g bzw. 0,18 g der Salze) wurden im Bombenrohr mit 15 ccm Bromwasserstoff–Eisessig (bei 0° gesättigt) 3 Stunden auf 150° erhitzt. Neben kohligen Abscheidungen ist in der roten Lösung deutlich das saure Porphyrinspektrum zu sehen. Der ganze Bombenrohrinhalt wurde mit konz. Salzsäure versetzt, mit Wasser verdünnt, bis die Konzentration der Salzsäure etwa 6 Proc. betrug, und dann von dem Rückstand abfiltriert. Dieser wurde noch mehrmals mit konz. Salzsäure digeriert, um alles Porphyrin herauszuholen. Nach dem Willstätterschen Reinigungsverfahren wurde das Ätioporphyrin mehrmals zwischen Salzsäure und Äther hin und her getrieben, zuletzt in Chloroform aufgenommen, die Lösung mit Soda ausgeschüttelt, um die letzten Spuren des sehr fest haftenden Halogens zu entfernen, filtriert und nach dem Einengen mit Methylalkohol versetzt, worauf das Porphyrin auskrystallisierte. Die Ausbeute ist wechselnd 5—10 mg reines Produkt aus einem Ansatz. Der Schmelzpunkt ist derselbe wie beim Isoätioporphyrin, nämlich 365°.

Mit Ätioporphyrin I zusammenkrystallisiert, waren wieder die typischen Schmetterlinge zu beobachten. Mit Isoätioporphyrin und dem obenerwähnten krystallisiert, traten sie nicht auf.

3,812 mg Subst.: 11,095 mg CO_2, 2,745 mg H_2O.

$C_{32}H_{38}N_4$	Ber.	C 80,28	H 8,01
	Gef.	„ 79,38	„ 8,06.

Bromierung des Hämopyrrols.

Perbromid des (2-Brom-3-äthyl-4-methylpyrryl)-(2,3-dimethyl-4-äthylpyrrolenyl)-methen.

2 g Hämopyrrol werden in 20 ccm Eisessig gelöst und möglichst rasch mit einer Lösung von 7,6 g Brom (= 3 Mol) in 10 ccm Eisessig versetzt. Unter starker Erwärmung und HBr-Entwicklung tritt Reaktion ein, worauf sofort abgekühlt und durch Reiben mit dem Glasstab zur Kry-

Digitized by Google

stallisation gebracht wurde. Nach längerem Stehen wird abgesaugt und mit Eisessig und Äther gut ausgewaschen. Ausbeute 2—2,5 g. Aus Eisessig umkrystallisiert rote Blättchen vom Schmelzp. 140°.

4,093 mg Subst.: 5,110 mg CO_2, 1,655 mg H_2O. — 3,496 mg Subst.: 0,157 ccm N (19°, 719 mm). — 6,875 mg Subst.: 9,246 mg AgBr.

$C_{16}H_{22}N_2Br_4$	Ber.	C 34,17	H 3,95	N 4,99	Br 56,90
	Gef.	„ 34,05	„ 4,52	„ 4,96	„ 57,23.

Freies Methen aus dem Perbromid (VIII).

Das Perbromid wurde in Chloroform gelöst und mit verdünnter Natronlauge geschüttelt. Nach gründlichem Auswaschen mit Wasser wurde die Chloroformlösung im Vakuum eines Exsiccators eingedunstet, wobei eine dunkle, urobilinartige Schmiere zurückblieb. Durch Verreiben mit Alkohol wurden daraus gelbe Krystalle erhalten, die abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Schmelzp. 125°.

Dieses freie Methen war identisch mit dem aus dem einfach bromierten Methen erhaltenen (2-Brom-3-äthyl-4-methylpyrryl)-(2,3-dimethyl-4-äthylpyrrolenyl)-methen.

Der Mischschmelzpunkt mit diesem ergab keine Depression.

Durch längeres Kochen in Eisessig wird aus dem Perbromid Brom abgespalten, unter Rückbildung des einfach gebromten Methens, das beim Abkühlen der Lösung auskrystallisiert. Zersetzungspunkt beim raschen Erhitzen etwa bei 230°.

In der obenerwähnten Weise wurde das freie Methen hergestellt. Es fehlten hier die dunklen Schmieren, die offenbar durch Einwirkuug der aus dem Perbromid entstandenen Bromlauge auf das Methen entstanden sind. Schmelzp. 125°.

Wird das Perbromid mit Aceton übergossen, so entsteht ebenfalls das Bromhydrat des einfach gebromten Methens unter Bildung von Bromaceton.

Die freie Base daraus schmolz ebenfalls bei 125° und gab mit dem oben erwähnten Präparat keine Schmelzpunktsdepression.

Digitized by Google

Mit konz. Schwefelsäure geben das einfach bromierte Methen und das Perbromid kein Porphyrin, wohl aber in gleich guter Ausbeute mit Ameisensäure.

(2-Brom-3-äthyl-4-methylpyrryl) (2,3-dimethyl-4-äthylpyrrolenyl)-methen aus 2,3-Dimethyl-4-äthylpyrrol-5-carbonsäure.

0,5 g Carbonsäure werden in der Kälte in 3 ccm Eisessig suspendiert und mit 0,8 g Brom in 1 ccm Eisessig versetzt. Unter stürmischer Kohlensäureabspaltung und Entwicklung von Bromwasserstoff tritt Reaktion ein und beim Abkühlen krystallisiert das bromwasserstoffsaure Salz des einfach gebromten Methens aus. Die freie Base daraus zeigt ebenfalls den Schmelzpunkt von 125°.

Wird ein Überschuß von Brom angewandt, so entsteht das Perbromid.

[2-Brom-3-äthyl-4-methylpyrryl)-(2-brommethyl-3-methyl-4-äthyl-pyrrolenyl)-methenbromhydrat (XIII).

1 g des einfach bromierten Methens oder dessen Perbromids wird in 10 ccm Eisessig gelöst und mit 1 g Brom unter Rückfluß so lange gekocht, bis die Bromdämpfe verschwunden sind. Beim Erkalten krystallisiert das bromwasserstoffsaure Salz des zweifach bromierten Methens aus. Aus Chloroform–Petroläther umkrystallisiert, bildet es rötliche Prismen mit grüner Fluorescenz. Zersetzungspunkt unscharf bei etwa 240°. Ausbeute 0,1 g.

Im Gegensatz zum einfach bromierten Methen ist es in Eisessig ziemlich leicht löslich und gibt mit konz. Schwefelsäure sofort Porphyrin.

Durch Eindunsten der Mutterlaugen von der ersten Krystallisation kann noch etwas höher bromiertes Methen erhalten werden, daneben sind viele dunkle Schmieren entstanden.

4,788 mg Subst.: 6,915 mg CO_2, 2,000 mg H_2O. — 3,689 mg Subst.: 0,196 ccm N (21°, 718 mm). — 5,177 mg Subst.: 6,122 mg AgBr.

$C_{16}H_{21}N_2Br_3$	Ber.	C 39,92	H 4,40	N 5,83	Br 49,85
	Gef.	„ 40,31	„ 4,67	„ 5,83	„ 50,32.

Versuche, das freie Methen daraus zu erhalten, schlugen bisher fehl. Es wurden lediglich dunkle, amorphe Massen erhalten, die nicht zur Krystallisation zu bringen waren.

Ätioporphyrin aus dem zweifach bromierten Methen.

0,8 g Methen wurden in 20 ccm Ameisensäure vier Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen

Digitized by Google

wurde mit konz. Salzsäure versetzt, auf 6 Proc. HCl-Gehalt mit Wasser verdünnt, filtriert und das Porphyrin nach Abstumpfen der Salzsäure mit Natriumacetat ausgeäthert und nach der Willstätterschen Reinigungsmethode gereinigt. Erhalten wurden 65 mg öfters umkrystallisiertes Produkt. Schmelzp. 400° ist derselbe wie beim Ätioporphyrin aus den gebromten Kryptopyrrolmethenen.

3,923 mg Subst.: 11,485 mg CO_2, 2,870 mg H_2O.

$C_{33}H_{38}N_4$	Ber.	C 80,28	H 8,01
	Gef.	„ 79,85	„ 8,19.

Spaltung der Bis-(3-methyl-4-äthylpyrryl)-methan-dicarbonsäure zu Opsopyrrol.

1 g Dicarbonsäure wurde mit 50 ccm Eisessig vier Stunden unter Rückfluß gekocht. Beim Abdestillieren des Eisessigs im Vakuum krystallisierten 80 mg Ätioporphyrin aus, die abgesaugt wurden. Die Mutterlaugen wurden alkalisch gemacht und das Opsopyrrol mit Wasserdampf übergetrieben. Der Nachweis des Opsopyrrols geschah durch Bildung des blauen Azofarbstoffes mit Diazobenzolsulfosäure und der Porphyrinbildung mit Ameisensäure.

Versuche, das di-α-freie Dipyrrylmethan aus der Dicarbonsäure zu bekommen, verliefen ergebnislos.

1 g Dicarbonsäure mit 5-proc. Natronlauge destilliert [A. **452**, 287 (1927)] ergab keinen mit Wasserdämpfen flüchtigen Körper. Beim Erhitzen der Dicarbonsäure mit Natronlauge im Druckrohr konnte neben geringen Mengen von Porphyrin nur das Auftreten des mit Wasserdämpfen flüchtigen Opsopyrrols nachgewiesen werden (durch Azofarbstoff und Porphyrinbildung mit Ameisensäure).

Pyrrolderivate aus Propionylessigester.

Bromierung von 2-Methyl-4-äthyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol zu 2-Brommethyl-4-äthyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol.

a) In *Eisessig.* 1 g Pyrrolderivat wird in 1 ccm Eisessig gelöst und bei 40° mit 1 Mol Brom in 0,5 ccm Eisessig bromiert. Nach längerem Stehen scheiden sich 0,1 g feine weiße Nadeln aus, die abgesaugt und mit wenig Eisessig gewaschen wurden. Aus Eisessig–Wasser umkrystallisiert. Schmelzp. 156°.

Digitized by Google

3,855 mg Subst.: 6,680 mg CO_2, 2,002 mg H_2O. — 3,845 mg Subst.: 0,146 ccm N (15°, 713 mm). — 0,1231 g Subst.: 0,0704 g AgBr.

$C_{13}H_{18}O_4NBr$	Ber.	C 46,98	H 5,46	N 4,22	Br 24,07
	Gef.	„ 47,26	„ 5,81	„ 4,23	„ 24,30.

b) In *Tetrachlorkohlenstoff.* 5 g 2-Methyl-4-äthyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol werden in 100 ccm trocknem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und dazu 3,5 ccm Brom in 10 ccm CCl_4 gegeben und auf dem Wasserbad unter Rückfluß einige Stunden gekocht, bis kein HBr mehr entwickelt wurde. Das Lösungsmittel wird abgedampft und schließlich im Vakuum völlig entfernt, wobei der Bromkörper krystallisiert zurückbleibt und durch Umkrystallisieren aus Eisessig–Wasser rein erhalten wird. Ausbeute nahezu quantitativ, 6,3 g. Schmelzp. 156°; mit dem Produkt aus Eisessig keine Depression.

Bis-(4-äthyl-3,5-dicarbäthoxypyrryl)-2,2'-methan.

Der Bromkörper spaltet beim Kochen mit Wasser Formaldehyd ab, doch ist das so entstehende Dipyrrylmethan schwer zur Krystallisation zu bringen. Besser verläuft die Verkochungsreaktion in Methylalkohol unter Zusatz von HBr. Aus der stark eingeengten Lösung krystallisiert das Methan in weißen Nadeln aus. Umkrystallisiert aus Alkohol–Wasser. Schmelzp. 130°.

4,152 mg Subst.: 9,300 mg CO_2, 2,645 mg H_2O. — 3,850 mg Subst.: 0,194 ccm N (18°, 719 mm).

$C_{25}H_{34}O_8N_2$	Ber.	C 61,19	H 6,99	N 5,71
	Gef.	„ 61,09	„ 7,13	„ 5,59.

Durch Kochen mit überschüssiger alkoholischer Natronlauge wurden die vier Carbäthoxygruppen verseift und die Tetracarbonsäure mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzt. Sie färbt sich bald dunkel und konnte nicht unzersetzt umkrystallisiert werden. Die Carboxylgruppen ließen sich nicht ohne große Zersetzung abspalten, so daß keine krystallisierten Produkte erhalten werden konnten. Der Rückstand wurde auf Porphyrin verarbeitet, da möglicherweise Tetraäthylporphin hätte entstehen können, doch ebenfalls ohne Erfolg. Auch beim Erhitzen der Tetracarbonsäure mit Ameisensäure, Eisessig, mit Bromwasserstoff–Eisessig unter Druck konnte kein Porphyrin nachgewiesen werden.

Digitized by Google

2,4-Diäthyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol.

30 g Propionylessigester werden in 200 ccm Eisessig gelöst und bei + 5—10° unter Rühren mit einer konz. wäßrigen Lösung von 7,5 g Natriumnitrit sehr langsam versetzt. Nach längerem Rühren bei gewöhnlicher Temperatur werden allmählich 24 g Zinkstaub eingetragen, wobei die Temperatur nicht über 80° steigen soll. Nach 2stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wird das Reaktionsgemisch in Eiswasser gegossen, wobei das Pyrrolderivat sofort in weißen Nadeln ausfällt. Ausbeute 10—12 g. Umkrystallisiert aus Alkohol–Wasser. Schmelzp. 97°.

4,446 mg Subst.: 10,260 mg CO_2, 3,215 mg H_2O. — 5,191 mg Subst.: 0,253 ccm N (16°, 716 mm).

$C_{14}H_{21}O_4N$	Ber. C 62,88	H 7,92	N 5,24
	Gef. „ 62,94	„ 8,04	„ 5,31.

2,4-Diäthyl-5-carbäthoxypyrrol-3-carbonsäure

wurde aus oben erwähntem Pyrrol durch Verseifen der β-ständigen Carbäthoxygruppe mit konz. Schwefelsäure bei 40° erhalten. Die Aufarbeitung erfolgt in der gleichen Weise, wie auf S. 82 ausgeführt. Ausbeute 70 Proc. der Theorie. Aus Aceton umkrystallisiert. Prismen vom Schmelzpunkt 220°.

4,183 mg Subst.: 9,255 mg CO_2, 2,790 mg H_2O. — 3,414 mg Subst.: 0,169 ccm N (19°, 719 mm).

$C_{12}H_{17}O_4N$	Ber. C 60,22	H 7,17	N 5,86
	Gef. „ 60,34	„ 7,46	„ 5,46.

2,4-Diäthyl-5-carbäthoxypyrrol (XI).

Wurde durch trockne Destillation der β-Carbonsäure erhalten. Ist in allen organischen Lösungsmitteln äußerst leicht löslich. Aus verdünntem Alkohol wurde es in weißen, derben Prismen erhalten. Ausbeute 60 Proc. der Theorie. Schmelzp. 49°.

4,412 mg Subst.: 10,970 mg CO_2, 3,485 mg H_2O. — 3,860 mg Subst.: 0,240 ccm N (21°, 718 mm).

$C_{11}H_{17}O_2N$	Ber. C 67,64	H 8,78	N 7,18
	Gef. „ 67,81	„ 8,84	„ 6,82.

Digitized by Google

2,4-Diäthyl-5-carbäthoxypyrrol-3-aldehyd.

1 g 2,4-Diäthyl-5-carbäthoxypyrrol, in 5 ccm absolutem Äther gelöst, wird mit 1 ccm wasserfreier Blausäure versetzt und unter Eis–Kochsalzkühlung trockne Salzsäure eingeleitet. Das auskrystallisierende salzsaure Aldimin wurde abfiltriert, in kaltem Wasser gelöst, woraus nach einiger Zeit der Aldehyd in weißen Nadeln auskrystallisiert. Ausbeute 0,6 g. Zur Analyse wurde durch Sublimation im Vakuum gereinigt. Schmelzp. 84°.

5,245 mg Subst.: 12,350 mg CO_2, 3,730 mg H_2O. — 3,430 mg Subst.: 0,187 ccm N (19°, 717 mm).

$C_{12}H_{17}O_3N$	Ber. C 64,53	H 7,68	N 6,28
	Gef. „ 64,23	„ 7,96	„ 6,00.

3-Methyl-2,4-diäthylpyrrol (XII).

0,5 g Aldehyd wurden im Bombenrohr mit Silbereinsatz mit 0,3 g Hydrazinhydrat und 0,4 g Natrium in 10 ccm absolutem Alkohol 10 Stunden auf 160° erhitzt. Das Pyrrol wurde mit Wasserdämpfen übergetrieben, ausgeäthert und als Pikrat isoliert. Aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 108°.

2,163 mg Subst.: 0,302 ccm N (20°, 719 mm).

$C_{15}H_{18}N_4O_7$ Ber. N 15,30 Gef. N 15,39.

2-Methyl-4-äthyl-5-carbäthoxypyrrol-3-acrylsäure.

5 g 2-Methyl-4-äthyl-5-carbäthoxypyrrol-3-aldehyd, 2,5 g Malonsäure und 2,4 g frisch destilliertes Anilin werden in 50 ccm Alkohol gelöst und 4—5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die Acrylsäure krystallisiert schon teilweise aus. Nach dem Verdampfen des Alkohols wird das Anilin mit verdünnter Salzsäure herausgeholt, der Rückstand in Natronlauge gelöst und nach dem Abfiltrieren von geringen Mengen Verunreinigungen die Acrylsäure mit Essigsäure gefällt, mit Wasser gut ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet die Acrylsäure schöne weiße Nadeln vom Schmelzp. 240°.

3,004 mg Subst.: 6,876 mg CO_2, 1,819 mg H_2O. — 6,151 mg Subst.: 0,305 ccm N (15°, 716 mm).

Digitized by Google

$C_{13}H_{17}O_4N$	Ber. C 62,12	H 6,83	N 5,58
	Gef. „ 62,43	„ 6,78	„ 5,61.

2-Methyl-4-äthyl-5-carbäthoxypyrrol-3-propionsäure.

5 g Acrylsäure werden in Eiswasser suspendiert und unter kräftigem Schütteln portionsweise mit zeitweiser Kühlung mit 60 g 3-proc. Natriumamalgam versetzt.

Nach beendigter Hydrierung wird vom Quecksilber abfiltriert und die Säure unter Kühlung und Rühren mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzt. Die Propionsäure fällt in weißen Nadeln aus, wird abgesaugt und schwefelsäurefrei gewaschen. Ausbeute 4,6 g.

Umkrystallisiert aus 70-proc. Alkohol. Schmelzp. 148°.

4,543 mg Subst.: 10,195 mg CO_2, 3,140 mg H_2O. — 5,446 mg Subst.: 0,260 ccm N (16°, 725 mm).

$C_{13}H_{19}O_4N$	Ber. C 61,62	H 7,56	N 5,54
	Gef. „ 61,20	„ 7,73	„ 5,37.

2-Methyl-4-äthyl-5-carbäthoxy-3-vinylpyrrol.

In einem Schwertkolben wird die gut getrocknete Acrylsäure im Ölbad zum Schmelzen erhitzt, und nachdem die Kohlensäureentwicklung beendigt ist, wird das Vinylpyrrol im Vakuum überdestilliert und erstarrt bald in der Vorlage. Ausbeute 65 Proc. der Theorie. Aus Alkohol–Wasser umkrystallisiert, bildet es weiße Blättchen vom Schmelzp. 79°.

3,354 mg Subst.: 8,585 mg CO_2, 2,355 mg H_2O. — 4,919 mg Subst.: 0,300 ccm N (15°, 722 mm).

$C_{12}H_{17}O_2N$	Ber. C 69,52	H 8,27	N 6,76
	Gef. „ 69,91	„ 7,86	„ 6,86.

Katalytische Hydrierung des Vinylpyrrols zum 2-Methyl-3,4-diäthyl-5-carbäthoxypyrrol.

0,6 g Vinylpyrrol wurden in 20 ccm reinem, 96-proc. Alkohol gelöst und mit 0,05 g Platinmohr als Katalysator hydriert. Nach 30 Minuten war die Wasserstoffaufnahme zum Stillstand gekommen. Verbraucht waren 90 ccm Wasserstoff (22°, 719 mm), während 85 ccm berechnet sind.

Nach Abfiltrieren vom Katalysator wurde der Alkohol

Digitized by Google

im Vakuum eines Exsiccators abgedunstet, worauf 0,6 g des weißen, in langen Nadeln krystallisierenden Hydrierungsproduktes zurückblieben. Es ist in allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Umkrystallisiert wurde aus Alkohol–Wasser. Schmelzp. 75°. Ergab mit aus 2-Methyl-3,4-diäthylpyrrol nach der Grignardreaktion erhaltenen Produkt keine Schmelzpunktsdepression.

Mit Natriumamalgam gelang die Hydrierung nicht.

4,189 mg Subst.: 10,535 mg CO_2, 3,500 mg H_2O. — 3,912 mg Subst.: 0,228 ccm N (20°, 719 mm).

$C_{12}H_{19}O_2N$	Ber. C 68,84	H 9,15	N 6,70
	Gef. „ 68,59	„ 9,35	„ 6,43.

2-Methyl-4-äthyl-5-carbäthoxy-3-nitrovinylpyrrol.

1 g 2-Methyl-4-äthyl-5-carbäthoxypyrrol-3-aldehyd wurde in 5 ccm Alkohol gelöst und mit 0,5 g Nitromethan mittels einigen Krystallen Dimethylaminchlorhydrat kondensiert. Nach 3 tägigem Stehen waren die gelben Nadeln des Kondensationsproduktes ausgefallen. Sie wurden abgesaugt, mit wenig Alkohol ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 199° (korr.). Ausbeute 1,1 g.

4,200 mg Subst.: 8,750 mg CO_2, 2,465 mg H_2O. — 3,306 mg Subst.: 0,336 ccm N (19°, 719 mm).

$C_{12}H_{16}N_2O_4$	Ber. C 57,11	H 6,40	N 11,11
	Gef. „ 56,82	„ 6,57	„ 11,25.

(2,3-Dimethyl-4-äthyl-5-glyoxylsäureester)-pyrrol.

1 g Hämopyrrol und 1,5 g Cyankohlensäureester werden in 10 ccm absolutem Äther aufgenommen und die Lösung mit Salzsäure gesättigt. Der Äther wird abgedunstet, der zurückbleibende Sirup gelangt bald zur Krystallisation. Ein Teil dieses salzsauren Imins wurde aus Chloroform–Petroläther umkrystallisiert. — Schmelzp. 146° (korr.).

2,587 mg Subst.: 0,249 ccm N (20°, 719 mm).

$C_{12}H_{19}O_2N_2Cl$ Ber. N 10,83 Gef. N 10,63.

Zur Gewinnung des Glyoxylsäureesters wurde das Iminchlorhydrat in Wasser gelöst und über Nacht stehen gelassen, worauf der Ester in langen, weißen Nadeln aus-

Digitized by Google

krystallisierte. Umkrystallisiert aus Alkohol. Schmelzpunkt 83°.

4,518 mg Subst.: 10,705 mg CO_2, 3,325 mg H_2O. — 4,616 mg Subst.: 0,256 ccm N (20°, 718 mm).

$C_{12}H_{17}O_3N$	Ber.	C 64,53	H 7,68	N 6,28
	Gef.	„ 64,62	„ 8,23	„ 6,10.

2,3-Dimethyl-4-äthylpyrrol-5-glyoxylsäure.

0,5 g Pyrrylglyoxylsäureester wird mit 0,4 g Natronlauge in wäßrig alkoholischer Lösung durch 3 stündiges Kochen verseift. Nach Verdampfen des Alkohols und Verdünnen mit Wasser wird die Säure unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzt. Ausbeute 0,3 g. Aus Chloroform–Petroläther umkrystallisiert. Prismen vom Schmelzp. 191° u. Zers.

4,230 mg Subst.: 9,580 mg CO_2, 2,650 mg H_2O. — 3,865 mg Subst.: 0,261 ccm N (21°, 711).

$C_{10}H_{13}O_3N$	Ber.	C 61,51	H 6,72	N 7,17
	Gef.	„ 61,77	„ 7,01	„ 7,33.

Wird die Glyoxylsäure im Vakuum auf 190° erhitzt, so spaltet sich CO_2 ab und aus dem Rückstand konnte durch Ausziehen mit heißem Wasser *Hämopyrrolaldehyd* isoliert werden. Schmelzp. 85°.

Hämopyrrolaldehyd.

1 g Hämopyrrol wurde in 10 ccm absolutem Äther gelöst, mit 1 ccm wasserfreier Blausäure versetzt und bis zur Sättigung trockne Salzsäure eingeleitet. Nach längerem Stehen, in Eis wird im Vakuum zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit alkoholischer Natronlauge gekocht und der Alkohol vollständig abdestilliert. Der Rückstand wird mit kaltem Wasser ausgezogen und der Aldehyd abfiltriert. Umkrystallisiert aus Alkohol. Schmelzp. 85°. Ausbeute 1 g.

(Geschlossen den 24. November 1927.)

Digitized by Google

Beiträge zum Konstitutionsproblem der Keto-enole aus 1,3-Diketonen;

von *C. Weygand.*

(Bearbeitet mit E. Bauer, H. Günther u. W. Heynemann.)

[Aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie und aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingelaufen am 26. Oktober 1927.)

Die Strukturtheorie läßt für die aus 1,3-Diketonen (und β-Ketonsäureestern) sich ableitenden Keto-enole erwarten, daß sie, nach dem Schema:

$R_I.C(OH):CH.CO.R_{II} \leftarrow R_I.CO.CH_2.CO.R_{II} \rightarrow R_I.CO.CH:C(OH).R_{II}$

unter Umständen in zwei isomeren Formen auftreten können, doch ist ein Fall, in dem die beiden isomeren Enolformen nebeneinander beobachtet worden wären, bisher nicht bekannt geworden. Ebenso war es lange Zeit unmöglich, über die Enolisations*richtung* eines Keto-enols genauere Angaben zu machen, vielmehr war man mehr oder weniger auf Vermutungen angewiesen, bis die Untersuchungen von K. H. Meyer[1]) einen ersten Anhalt lieferten: unter der sehr plausiblen Voraussetzung, daß Enolisationstendenz und Enolisationsrichtung parallel gehen, kann man z. B., da Acetylaceton nur zu 70 Proc., Benzoylaceton dagegen nahezu zu 100 Proc. enolisiert ist, mit K. H. Meyer annehmen, daß im stärker enolisierten Benzoylaceton die Benzoylseite vorwiegend enolisiert ist, daß diesem daher die Formel $C_6H_5.C(OH):CH.CO.CH_3$ zukommt.

Die aus dieser Regel abgeleiteten Schlüsse sind im allgemeinen von J. Scheiber und P. Herold[2]) bestätigt worden, die als erste eine chemische Methode zur Konstitutionsbestimmung an Enolen ausgearbeitet haben; sie fanden, daß die Mehrzahl der von ihnen untersuchten Keto-enole mit *Ozon* so reagiert, als ob ihnen auch im gelösten

[1]) Z. B.: B. 45, 2846 (1912).

[2]) Ann. 405, 295 (1914).

Digitized by Google

Zustande nur *eine* bestimmte Strukturformel zukäme, auch wenn nach dem obigen Schema zwei isomere Enole möglich waren, nur in einigen Fällen konnte nach dem Verlauf der Spaltung die Anwesenheit *beider* Enolformen vermutet werden.

Der eine von uns[1]) hat die Methode von Scheiber und Herold auf die Reihe der Acetylacetonhomologen (Acetylaceton, n-Propionylaceton, n-Butyrylaceton, n-Heptoylaceton) angewendet und gleichzeitig den Enolgehalt nach K. H. Meyer ermittelt; auch hier gingen Enolisationstendenz (aus dem Enolgehalt) und Enolisationsrichtung (aus der Ozonspaltung abgeleitet) parallel, indem einerseits beim Acetylaceton der niedrigste und regelmäßig ansteigend über die Homologen beim Heptoylaceton ein sehr hoher Enolgehalt (94 Proc.) festgestellt wurde, andererseits nach dem Verlauf der Ozonspaltung dem Heptoylaceton die Formel $CH_3.[CH_2]_5.C(OH):CH.CO.CH_3$ zugeschrieben werden müßte. Näheres wird in anderem Zusammenhang mitgeteilt werden.

Über die Frage, ob überhaupt strukturisomere Enolformen im Sinne des obigen Schemas existenzfähig sind, liegen bisher, wie gesagt keine Beobachtungen — mit Ausnahme der Befunde von Scheiber und Herold — vor, die Möglichkeit ist sogar neuerdings aus theoretischen Gründen von T. M. Lowry und H. Burgess[2]) grundsätzlich in Abrede gestellt worden.

Die experimentelle Prüfung dieser Frage ist der Zweck unserer Arbeit. Wir haben, um den gesuchten strukturisomeren Enolformen so nahe als möglich zu kommen, die O-Methyläther einer Reihe von substituierten Dibenzoylmethan-enolen aufgebaut, die Wahl fiel deshalb auf die Abkömmlinge des rein aromatischen Dibenzoylmethans, weil hier von den beiden möglichen Enolformen, z. B. den beiden p-Methyl-dibenzoylmethan-enolen

$C_6H_5.C(OH)=CH.CO.C_7H_7$ und $C_6H_5.CO.CH:C(OH).C_7H_7$

erwartet werden durfte, daß sie etwa gleich stabil sein würden, während z. B. von den beiden Benzoylaceton-enolen, wegen der sehr verschiedenen Enolisationstendenz der Acetyl- und der Benzoylgruppe eines sehr wenig und das andere vorzugsweise beständig sein könnte.

[1]) Mit H. Baumgärtel, vgl. dessen Dissertation, Leipzig 1927.
[2]) Soc. **123**, 2111 (1923).

Digitized by Google

Dazu kam, daß die Präparation der substituierten Dibenzoylmethanäther nach gut durchgearbeiteten Methoden[1]) so geleitet werden konnte, daß die Struktur der entstandenen Verbindungen sich eindeutig aus der Synthese ergab. Die *Methyl*äther schließlich wurden deshalb gewählt, weil sie mit den aus Diazomethan und den freien Keto-enolen aufzubauenden Methyläthern direkt verglichen werden sollten.

Die hydrolytische Spaltung dieser Äther mußte auf jeden Fall Einblicke in die Enolisationsverhältnisse der zugrunde liegenden Diketone liefern, und unter der sehr wahrscheinlichen, im Lauf der Untersuchungen auch vollkommen bestätigten Voraussetzung, daß die substituierten Dibenzoylmethane ebenso weitgehend enolisiert sein würden wie dieses selbst, waren 3 Möglichkeiten vorauszusehen:

1. Die beiden O-Äther liefern verschiedene Enolformen.

2. Beide Äther liefern dasselbe Verseifungsprodukt, welches seinerseits wieder aufgefaßt werden konnte

a) als ein strukturchemisch einheitlicher Stoff

b) als ein Gemisch der beiden Enolformen.

Alles dieses allerdings zunächst unter der Voraussetzung, daß überhaupt den behandelten Stoffen eine Strukturformel vom Typus $R_I.C(OH):CH.CO.R_{II}$ zukommt, d. h. daß eine solche Formel ihrem chemischen Verhalten gerecht wird.

Die zwei von uns hergestellten Paare von strukturisomeren O-Methyläthern sind die folgenden:

1. $C_6H_5.C(OCH_3) = CH.CO.C_6H_4.CH_3$ (I)

B-Äther (d. i. Benzoyl-enol-äther)

und

$C_6H_5.CO.CH:C(OCH_3).C_6H_4.CH_3$ (II)

T-Äther (d. i. Toluyl-enol-äther)

des *Benzoyl-toluyl-methans* oder *p-Toluyl-acetophenons*.

---

[1]) Der Verlauf der Synthese ist vom einen von uns erörtert in B. 58, 1473 (1925).

Digitized by Google

2. $C_6H_5.C(OCH_3):CH.CO.C_6H_4.OCH_3$ (III)
B-Äther (d. i. Benzoyl-enol-äther)

und

$C_6H_5.CO.CH:C(OCH_3).C_6H_4.OCH_3$ (IV)
A-Äther (d. i. Anisoyl-enol-äther)

des *Benzoyl-anisoyl-methans* oder *Anisoyl-acetophenons.*

In zwei weiteren Fällen konnten wir zwar nicht die beiden O-Methyläther selbst, wohl aber jeweils einen Äther und das korrespondierende (d. i. das dem strukturisomeren Äther entsprechende) Dimethyl-acetal erhalten:

4. $C_6H_5.C(OCH_3):CH.CO.C_6H_4.NO_2$ (V)

und

$C_6H_5.CO.CH_2.C:(OCH_3)_2.C_6H_4.NO_2$ (VI)[1])

O-Methyläther und *Dimethylacetal* des *p-Nitrobenzoyl-acetophenons,* von denen das letztere bereits von H. Wieland[1]) beschrieben worden ist.

4. $C_6H_5.C=(OCH_3)_2.CH_2.CO.C_6H_4.Br$ (VII)

und

$C_6H_5.CO.CH:C(OCH_3).C_6H_4.Br$ (VIII)

O-Methyläther und *Dimethylacetal* des *p-Brombenzoyl-acetophenons.*

Obwohl nach dem Gang der Synthese die Struktur der Äther eindeutig bestimmt schien, wurden doch die Paare 1 und 2 durch Ozonspaltung und Reaktion mit Hydroxylamin[2]) näher charakterisiert, zumal, da hier, aus vorläufig unbekannten Gründen, in einzelnen Fällen die Elementaranalyse zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts versagt. Auch andere Autoren[3]), deren experimentelle Kunst außer Zweifel steht, haben sich bei Dibenzoylmethan-äthern häufig mit einem Kohlenstoffdefizit von 0,5 Proc. und mehr abfinden müssen. Daß der Grund dafür aber nicht in mangelnder Reinheit der Substanzen zu suchen ist — es liegt natürlich sehr nahe, einen Gehalt an Dimethylacetal dafür verantwortlich zu machen — geht daraus hervor, daß in solchen Fällen sich die Kennelemente (N bzw. Br) scharf bestimmen lassen. Die Stoffe ließen sich, soweit sie nicht in krystallisierter Form erhalten werden konnten, im Vakuum der Quecksilberdampfstrahlpumpe unzersetzt destillieren. Sie zeigen sämtlich die für ihren Typus charakteristische Säureempfindlichkeit, allerdings in sehr verschiedenem Maße.

---

[1]) B. 37, 1150 (1904). [2]) Vgl. die folgende Abhandlung.

[3]) Z. B. W. Wislicenus, A. 308, 227 (1899); C. H. Sluiter, Rec. 24, 368 (1905); C. Dufraisse, Bl. (4) 31, 1290 (1922); A. ch. (10) VI, 306 (1926).

Digitized by Google

Bei der Verseifung mit Salzsäure liefern die sich von den beiden strukturisomeren Enolformen ableitenden, bzw. die korrespondierenden Verbindungen jeweils nur ein einziges Verseifungsprodukt. Von den dabei entstehenden Stoffen waren zwei, das Anisoylacetophenon[1]) und das p-Nitrobenzoyl-acetophenon[2]) bereits bekannt, das p-Toluyl-acetophenon und das p-Brombenzoyl-acetophenon sind noch nicht dargestellt worden. Wir haben den Enolgehalt der 4 Substanzen nach K. H. Meyer bestimmt und ihn in allen Fällen praktisch zu 100 Proc. gefunden, in enger Analogie zur Stammsubstanz, dem Dibenzoyl-methan. Vom p-Brombenzoyl-acetophenon konnten zwar 2 Formen mit verschiedenen Schmelzpunkten, von denen die höher schmelzende bei Zimmertemperatur stabil ist, beobachtet werden. Diese Formverschiedenheit[3]) hat indessen mit der Enolstrukturisomerie offensichtlich nichts zu tun, sie ist vielmehr zweifellos von der gleichen Art, wie die des Dibenzoylmethan-enols selbst, die kürzlich der eine von uns[4]) und später auch Ch. Dufraisse[5]) aufgefunden haben.

Über den Mechanismus des Verseifungsvorgangs kann man streng genommen kaum etwas Näheres aussagen; wenn aber überhaupt die beiden strukturisomeren Enolformen bei einer chemischen Reaktion auftreten können, so sollte man es bei der Hydrolyse ihrer Äther erwarten. Was die Dimethylacetale anlangt, so ist die Unsicherheit zwar etwas größer, die Vermutung aber, daß die Verseifung über die nicht isolierten O-Methyläther geht, etwa nach folgendem Schema:

$$R_I.C:(OCH_3)_2.CH_2.CO.R_{II} \longrightarrow R_I.C(OCH_3)(OH).CH_2.CO.R_{II}$$
$$\longrightarrow R_I.C(OCH_3):CH.CO.R_{II}$$

ist zum mindestens recht wahrscheinlich.

Die schließlich isolierten Stoffe tragen im festen Zustande die Merkmale von chemisch einheitlichen Substanzen an sich, in dem Sinne wenigstens, wie o-Dibrombenzol oder 3(5)—5(3)-Methyl-phenyl-pyrazol als einheitliche Substanzen gelten. Nimmt man aber die substituierten Dibenzoylmethan-enole derart als strukturchemisch einheitliche Stoffe

---

[1]) Am. Soc. 21, 955 (1899). [2]) B. 37, 1151 (1904).
[3]) Vgl. dazu C. Weygand, B. 60, Nr. 436 (im Druck).
[4]) B. 59, 2250 Anm. (1926). [5]) A. ch. (10) IV, 306 (1926).

Digitized by Google

hin, denen *eine* der beiden jeweils möglichen Enolformeln zukommt, so müßte, wenn die obige Annahme zutrifft, daß aus den beiden O-Methyläthern bzw. den Dimethylacetalen in erster Phase die *zugehörigen* Enolformen entstehen, zweifellos eine *Umenolisierung* der metastabilen in die stabile Enolform stattgefunden haben. Für den Zustand in den Lösungen ist damit noch nichts gesagt. Auch das Benzoylaceton ist in festem Zustand eine einheitliche Substanz, es reagiert auch gegenüber Ozon nach Scheiber und Herold[1]) wesentlich als B-Enol, gegenüber Diazomethan aber nach L. Claisen[2]), als ob es zu etwa $^2/_3$ A-Enol und nur zu $^1/_3$ B-Enol wäre.

Wir haben auch bei der Ozoneinwirkung stets die Spaltung nach den *beiden* möglichen Richtungen beobachtet, im Fall des Anisoyl-acetophenons ist sie bis zur Isolierung der vier möglichen Spaltstücke, Benzoesäure, Anissäure, Phenylglyoxal und Anisylglyoxal (die letzteren als Osazone) durchgeführt worden, bei den anderen Fällen haben wir uns mit der Isolierung der Carbonsäuren begnügt. Sämtliche obengenannten Keto-enole nehmen Ozon glatt auf, was insofern bemerkenswert ist, als J. Scheiber und P. Herold[3]) vom Dibenzoylmethan-enol feststellten, daß es gegenüber Ozon recht indifferent ist, und dabei treten die Carbonsäuren in weit größeren Mengen auf, als es der mono-Enolformel eigentlich entspricht.

Gegenüber Hydroxylamin verhielt sich das p-Methoxydibenzoylmethan einheitlich, indem es nur eines der beiden 3(5), 5(3)-Phenyl-anisyl-isoxazole lieferte, während das p-Methyl-dibenzoylmethan anscheinend ein Gemisch der beiden 3(5), 5(3)-Phenyl-tolyl-isoxazole bildet. Mit Diazomethan entstand aus dem p-Methoxy-dibenzoylmethan in weit überwiegender Menge nur der A-Äther (IV), das p-Methyldibenzoylmethan lieferte höchstwahrscheinlich wieder ein Äthergemisch, so wie es ein Isoxazolgemisch geliefert hatte.

---

[1]) A. **405**, 318 (1914).
[2]) B. **59**, 151 (1926); vgl. auch C. Weygand, B. **59**, 2353 (1926).
[3]) A. **405**, 304 (1914).

Digitized by Google

Bei der Verseifung der strukturisomeren O-Methyläther bzw. der Dimethylacetale mit Eisessig, statt mit Salzsäure, blieben die Verhältnisse unverändert, bis auf die beiden p-Methoxy-dibenzoylmethan-enol-äther. Hier lieferte der B-Äther ein Verseifungsprodukt von auffallend niedrigem Schmelzpunkt (124° statt 131°), das sich auch beim mehrfachen Umkrystallisieren aus Petroläther unverändert hielt. Da indessen jetzt auch beim Dibenzoylmethan[1]), von dem sich nur eine einzige Enolform ableiten läßt, gefunden worden ist, daß es in verschiedenen Formen mit verschiedenen Schmelzpunkten auftreten kann, so kann hier ebensowenig wie beim p-Brom-dibenzoylmethan-enol aus der Verschiedenheit der Schmelzpunkte allein auf Strukturisomerie geschlossen werden, wenn auch die beim p-Methoxy-dibenzoylmethan obwaltenden Umstände noch am ehesten eine Deutung in diesem Sinne erlauben würden.

Aus diesen Versuchen geht zunächst hervor, daß die Zuordnung einer Strukturformel an 1,3-Diketon-enole vom Typus der substituierten Dibenzoylmethane zurzeit unmöglich ist.[2]) Günstigere Bedingungen als die Verseifung der O-Methyläther werden sich für die Isolierung der strukturisomeren Enolformen kaum finden lassen, denn Säuren sind im allgemeinen Enolstabilisatoren, wie schon daraus hervorgeht, daß die an sich metastabilen Enolformen des Methylbenzoylacetons und des Methyl-dibenzoylmethans, wie W. Dieckmann[3]) gezeigt hat, aus den alkalischen Lösungen ihrer Natriumsalze mit Säuren glatt in Freiheit gesetzt

[1]) B. 59, 2250 Anm. (1926). A. ch. (10) IV 306 (1926).

[2]) Die Frage, ob sich durch physikalische, insbesondere optische Messungen für die Enolisationsrichtung im Krystall, in der Lösung oder der Schmelze dieser Substanzen eine Entscheidung treffen lassen wird, bleibt dabei unberührt. Vgl. dazu die Arbeit von S. Rösch, Z. f. Krystallographie 65, 680 (1927), in der die einfachsten Vertreter der Klasse, Dibenzoylmethan und p-Toluylacetophenon zum ersten Male eingehend krystallographisch-optisch untersucht worden sind. Es soll auch nicht behauptet werden, daß nicht etwa Di-acylmethan-enolen mit sehr verschiedener Enolisationstendenz der beiden Acyle eine bestimmte Formel zuerteilt werden könne.

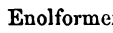
[3]) B. 45, 2685 (1912); 55, 2470 (1922).

Digitized by Google

werden können. Möglicherweise aber spielt bei allen von uns bisher untersuchten Fällen die Tatsache eine Rolle, daß in den Molekülen der Diketone nicht nur *ein*, sondern *zwei* enolisierbare Wasserstoffatome vorhanden sind. Die Untersuchung wird daher noch auf die allerdings sehr schwer zugänglichen O-Äther von in der Methylgruppe durch Alkyl substituierten Dibenzoylmethanen ausgedehnt.

An sich läßt sich die Schwierigkeit, die beiden strukturisomeren Enolformen zu isolieren, verstehen, ohne daß man deshalb, wie es Lowry und Burgess[1]) getan haben, prinzipiell die Isolierbarkeit abstreitet.

Es mag hier nur auf einige Punkte hingewiesen werden. K. v. Auwers[2]) hat vor einiger Zeit gezeigt, daß konjugierte Systeme sich gegenüber Wasserstoff und Brom sehr oft, öfter als man früher anzunehmen geneigt war, bei der Addition verschieden verhalten. Teilt man den Enolformen der 1,3-Diketone die heute von den verschiedensten Seiten als der beste Ausdruck für ihr Gesamtverhalten angesehene Konjugations- oder Innenkomplexformel $R_1.C:CH.C.R_2$ zu, so wären



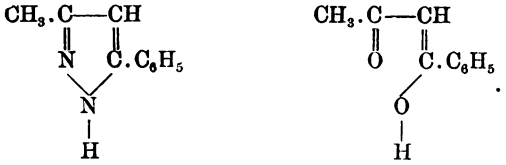
zunächst die beiden gesuchten Enolformen nicht eigentlich strukturisomer, sondern valenzisomer, die beiden Valenzisomeren können in Lösungen als momentan zur Einstellung gelangende Gleichgewichtssysteme vorhanden sein, deren Komponenten mit den verschiedenen Reagenzien mit verschiedener Geschwindigkeit reagieren, so daß einmal der Eindruck erweckt wird, als wäre im Reaktionsgemisch nur die eine Form anwesend — so wie z. B. desmotrope Gemische bei der Salzbildung u. U. so reagieren, als bestünden sie *nur* aus der Enolform —, während in anderen Fällen (Diazomethan) auch beide Komponenten zur Reaktion kommen. Die Analogie zu den Verhältnissen bei konjugierten Systemen ist dabei einleuchtend, wenn man annimmt, daß in den Lösungen dieser Stoffe sich Moleküle mit verschieden starkem Absättigungsgrad der Restaffinitäten befinden. Aber auch wenn man die bewährte Vorstellung vom Gleichgewicht nicht benutzen will, vielmehr annimmt, daß erst in dem Augenblick, in dem die miteinander reagierenden Moleküle aufeinander einzuwirken beginnen, unter dem spezifischen Einfluß des Reagens, das Enolmolekül in diejenige Konstellation gebracht wird, die sich dann im Reaktionsprodukt manifestiert, bleibt die Analogie erhalten.

Nach dem gegenwärtigen Stand der Untersuchungen möchte man das hier behandelte Isomerieproblem am ehesten zu dem der am Stickstoff nicht substituierten Pyrazol-

[1]) Soc. **123**, 2111 (1923). [2]) A. **434**, 140, 165 (1923).

Digitized by Google

derivate in Parallele stellen; hält man die beiden Formeln, z. B. des 3(5), 5(3)-Methyl-phenyl-pyrazols und des Benzoyl-aceton-enols in geeigneter Schreibweise nebeneinander, so ist die enge formale Analogie gar nicht zu verkennen:



Die Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft hat dem einen von uns die Durchführung dieser Arbeit durch zur Verfügung gestellte Mittel erleichtert, wofür an dieser Stelle der herzlichste Dank ausgesprochen werden soll.

Beschreibung der Versuche.

Anisoyl-acetophenon (E. Bauer).

α-Brom-p'-methoxychalkon $C_6H_5.CH:CBr.CO.C_6H_4.OCH_3$.

1. 35 g p'-Methoxychalkon-dibromid[1]) wurden mit 2,3 g Natrium (1 Mol) in 150 ccm Alkohol 3 Stunden am Rückfluß erhitzt, das Lösungsmittel so weit als möglich abdestilliert, der Rückstand mit Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Das nach Vertreiben des Äthers verbliebene braune, grünlich fluorescierende Öl wurde im Vakuum der Quecksilberdampfstrahlpumpe destilliert. Siedep. 160° (Badtemperatur 180°). Ausbeute 23,5 g.

0,2104 g Subst.: 0,1250 g AgBr.

$C_{16}H_{13}O_2Br$ Ber. Br 25,2 Gef. Br 25,3.

Das honiggelbe, zähe Öl blieb bei manchen Präparationen klar durchsichtig, bei anderen aber trübte es sich mehr oder weniger durch Abscheidung von Krystallen. Beim Aufstreichen auf Ton blieb ein farbloses oder schwachgelbliches Pulver zurück, das aus Alkohol in fast farblosen Nadeln (Schmelzp. 105—107°) krystallisierte.

2. Zu einem siedenden Gemisch von 26 g p'-Methoxychalkon-dibromid in 50 ccm Methylalkohol wurden im Verlauf einer halben Stunde 105 ccm einer 3,5-proc. Lösung von Kaliumhydroxyd in Methylalkohol (= 1 Mol) in sechs ungefähr gleichen Portionen gegeben; das Dibromid ging allmählich in Lösung und diese färbte sich hellbraun. Nach 10 Minuten wurde die gegen Lackmus neutral reagierende Flüssigkeit abgekühlt, wobei sich bald Krystalle in Form farb-

[1]) F. Stockhausen u. L. Gattermann, B. 25, 3536 (1892).

Digitized by Google

loser, langer Nadeln abschieden. Aus der Mutterlauge konnte neben öligen Anteilen nur wenig des krystallisierten Produktes isoliert werden. Auch bei der Reinigung durch Umkrystallisation aus Methylalkohol erschien der Stoff aus den Mutterlaugen zum Teil wieder als Öl. Schmelzpunkt des krystallisierten Anteils 126°, Ausbeute 2 g.

Die Analyse der Krystalle ergab, was den C- und H-Gehalt anlangt, keine brauchbaren Werte. Zwischen den einzelnen Analysen wurde der Stoff aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther umkrystallisiert, wobei sich der Schmelzpunkt nicht veränderte. Löslich in Benzol und Äther, schwer in kaltem Methylalkohol.

0,2266 g, 0,2395 g, 0,2150 g Subst: 0,4767 g, 0,5082 g, 0,4528 g CO_2 0,1017 g, 0,1006 g, 0,0911 g H_2O. — 0,1984 g, 0,2043 g, 0,2029 g Subst.: 0,1160 g, 0,1199 g, 0,1183 g AgBr.

$C_{16}H_{13}O_2Br$

Ber.	C 60,57	H 4,13	Br 25,20
Gef.	„ 57,38, 57,87, 57,44	„ 4,99, 4,67, 4,71	„ 24,89, 24,98, 24,81.

β-Methoxy-p-methoxychalkon (A-Äther)

$CH_3O.C_6H_4.C(OCH_3):CH.CO.C_6H_5$.

20 g α-Brom-β-methoxy-p-methoxy-dihydrochalkon[1]) wurden in Methylalkohol gelöst, mit einer methylalkoholischen Lösung von 1,32 g (1 Mol) Natrium versetzt und die Mischung 1 Stunde auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt, wobei sie sich intensiv rot färbte. Dann wurde das Lösungsmittel möglichst weitgehend abgedampft, der Rückstand mit viel Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit 2n-Kalilauge, dann mit Wasser durchgeschüttelt, bis einige Tropfen in 2 ccm Methylalkohol gebracht, auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid keine Rotfärbung mehr ergaben und dann mit Chlorcalcium getrocknet. Beim Abdestillieren des Äthers blieb ein dunkles Öl zurück, das sich beim Erhitzen mit Chloroform rotviolett färbte.

Bei der Hochvakuumdestillation wurden unter heftigem Stoßen stundenlang anscheinend immer neue geringe Gasmengen abgegeben, und erst durch 3—4malige Wiederholung der Operation, immer unter Abtrennung vom Kolbenrückstand, gelang es schließlich, die Destillation störungslos durchzuführen. Siedepunkt des reinen Produkts beim Va-

[1]) Pond u. Shoffstall, Am. Soc. 22, 671 (1900).

Digitized by Google

kuum des grünen Kathodenlichts 165—170° (Badtemperatur 175—190°).

Die Analyse wurde mit einem viermal, zuletzt glatt destilliertem Produkt ausgeführt.

0,2016 g, 0,2480 g Subst.: 0,5626 g, 0,6910 g CO_2, 0,1076 g, 0,1360 g H_2O.

$C_{17}H_{16}O_3$	Ber.	C 76,12	H 5,97
	Gef.	„ 76,11, 76,00	„ 5,93, 6,09.

Citronengelbes, zähes Öl von angenehmem Geruch, ähnlich dem des Cedernholzes. Leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Äther und Chloroform. Gibt in alkoholischer Lösung auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid erst nach 2—3 Minuten schwache, bald stärker werdende Rötung. Auf Zusatz eines Tropfens Salz- oder Schwefelsäure zur alkoholischen Lösung sofortige Verseifung zum Keto-enol, das bei stärkerer Konzentration auskrystallisiert.

Verseifung. 0,1348 g, 0,2810 g Subst. wurden in wenig Methylalkohol gelöst, mit einem Tropfen n-Salzsäure versetzt und im Vakuum über Chlorcalcium und Kaliumhydroxyd bis zur Gewichtskonstanz belassen (3 Tage). Gewichtsverlust: 0,0096 g, 0,0192 g.

Ber. CH_2 5,2 Gef. CH_2 7,1, 6,8.

Der Rückstand, leicht mit Öl verunreinigte Krystalle, zeigte den Schmelzp. 123—127°, nach zweimaliger Umkrystallisation aus Methylalkohol 128—129°.

In der Kälte ist der Äther gegen verdünnten Eisessig beständig.

2 g reiner A-Äther, in 25 ccm Methylalkohol gelöst, wurden mit 5 Tropfen Eisessig versetzt und 1 Stunde am Rückfluß gekocht; es schieden sich beim Abkühlen Krystalle des Keto-enols aus, die in alkoholischer Lösung auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid sofort intensive Rotfärbung hervorriefen. Schmelzp. 128—129°, nach Umkrystallisation aus Methylalkohol Schmelzp. 129—130°.

β-Methoxy-p'-methoxychalkon (B-Äther)

$C_6H_5.C(OCH_3):CH.CO.C_6H_4.OCH_3$.

1. 20 g p'-Methoxychalkon-dibromid wurden mit 150 ccm Methylalkohol und 4,1 g wasserfreiem Natriumacetat zwei Stunden zum Sieden erhitzt und dann im Verlauf einer Stunde eine Lösung von 5,6 g (2 Mol) Kaliumhydroxyd in 100 ccm Methylalkohol in 10 ungefähr gleichen Teilen zugegeben, danach wurde die Hauptmenge des Lösungsmittels abdestilliert, das mit viel Äther aufgenommene Reaktionsprodukt mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium ge-

Digitized by Google

trocknet. Es gab in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid zunächst keine Färbung.

Das nach Vertreiben des Lösungsmittels zurückbleibende dunkle Öl wurde im Hochvakuum destilliert. Siedepunkt 190—200° (Badtemperatur 200—210°). Hellgelbes zähes Öl, das beim Stehen über Nacht unter Ausscheidung von Krystallen honigartige Konsistenz annahm.

Die durch Abpressen auf Ton und Waschen mit Petroläther erhaltenen Krystalle schmolzen bei 81—85°. Bei einer anderen, in gleicher Weise durchgeführten Präparation schmolzen die Krystalle zunächst teilweise bei 83—85°; es blieben aber bis 104° feste Teile erhalten. Das honigartige Rohprodukt schied sich bei der Krystallisation aus Methylalkohol in Form fast farbloser Nadeln aus. Schmelzpunkt 105—106°, am nächsten Tage 87—88°; das Aussehen der Krystalle blieb unverändert. Nach nochmaliger Umkrystallisation aus Methylalkohol Schmelzp. 83—85°. Dieser Schmelzpunkt blieb bei weiterer Umkrystallisation unverändert. Durch Einengen der Mutterlauge konnte noch mehr Äther mit gleichem Schmelzpunkt gewonnen werden.

2. 16 g Monobrom-p'-methoxychalkon wurden mit einer methylalkoholischen Lösung von 1,2 g Natrium 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Aufarbeitung wie oben. Das Produkt wurde nach der Hochvakuumdestillation ebenfalls als ein Öl erhalten, das nach dem Stehen über Nacht zum Teil krystallisierte. Nach zweimaliger Krystallisation aus Methylalkohol Schmelzp. 83—85°.

0,1976 g, 0,2174 g Subst.: 0,5516 g, 0,6071 g CO_2, 0,1048 g, 0,1158 g H_2O.

$C_{17}H_{16}O_3$	Ber.	C 76,12	H 5,97
	Gef.	„ 76,11, 76,17	„ 5,89, 5,92.

Der B-Äther ist leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Äther und Chloroform. Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid zu seiner alkoholischen Lösung färbt diese erst nach 8 bis 10 Minuten rot.

Die Verseifung wurde in gleicher Weise wie beim A-Äther durchgeführt. Schmelzpunkt des entstandenen Enols 123—127°, nach Umkrystallisation aus Methylalkohol 128—129°.

0,2515 g, 0,3012 g Subst.; Gewichtsverlust: 0,0132 g, 0,0158 g.

Ber. CH_2 5,2 Gef. CH_2 5,2, 5,2.

Bei Anwendung von Eisessig in der Kälte ließ sich keine Gewichtsabnahme nachweisen. Bei achtstündigem Kochen von 2 g

Digitized by Google

B-Äther mit 25 ccm Methylalkohol und 2 ccm Eisessig bildeten sich nach dem Abkühlen Krystalle des Anisoyl-acetophenon vom Schmelzpunkt 124—127°. die sich in alkoholischer Lösung nach Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid sofort rot färbten.

Nach sechsstündigem Erhitzen mit gleichen Mengen, aber unter Zugabe von nur 5 Tropfen Eisessig ließ sich die Verseifung nur durch die Eisenchloridreaktion nachweisen. Der größte Teil des Äthers wurde unverändert wiedergewonnen.

Wird der Äther in Eisessig gelöst und dann etwa $^1/_4$ Minute aufgekocht, sofort abgekühlt und die dabei reichlich abgeschiedenen Krystalle erst mit Eisessig, dann mit Petroläther gewaschen, so zeigen sie den Schmelzp. 125–126° (manchmal 124—125°). Bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther bleibt der Schmelzpunkt vollkommen unverändert. Keine Schmelzpunktsdepression mit beliebigen anderen Anisoylacetophenonpräparaten.

0,1180 g Subst.: 0,3266 g CO_2, 0,0602 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O_3$	Ber. C 75,59	H 5,56
	Gef. „ 75,5	„ 5,7.

Anisoyl-acetophenon aus den beiden Äthern.

12 g A-Methyläther wurden in 50 ccm Methylalkohol gelöst und mit 2 Tropfen konz. Salzsäure $^1/_2$ Stunde gekocht. Nach dem Abkühlen entstanden Krystalle des Anisoylacetophenons. Schmelzp. 129—130°, Siedep. (Hochvakuum) 195—200° (Badtemperatur 210—215°). Das Destillat wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 130—131°.

Beim B-Äther erfolgte die Spaltung in genau der gleichen Weise. Schmelzpunkt des Produktes 130°; Mischprobe.

Bromtitration[1]) (indir. Methode): 0,1258, 0,1106, 0,1778 g Subst.: $Na_2S_2O_3$ (0,100 n) 9,95, 8,60, 14,05 ccm.

Gef. Enol: 100,5, 98,8, 100,4.

p-Toluyl-benzoylmethan (W. Heynemann).

α-Brom-p-methylchalkon, $CH_3.C_6H_4.CH:CBr.CO.C_6H_5$.

1. 27,5 g p-Methylchalkon-dibromid[2]) und 7,1 g Kaliumacetat wurden mit 200 g Alkohol 4 Stunden gekocht. Nach

[1]) K. H. Meyer, A. 380, 212 (1911); Chem. Ber. 45, 2846 (1912).
[2]) V. Hanzlik, B. 32, 2282 (1899).

Digitized by Google

dem Abkühlen wurde abfiltriert und der Alkohol abdestilliert. Der zähflüssige Rückstand wurde mit Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das nach Verdunsten des Äthers erhaltene Öl wurde im Vakuum destilliert. Siedep.$_{12}$ 225—228°. Hellgelbes Öl, das beim Erkalten zu gelben Krystallen erstarrt. Aus Methylalkohol krystallisiert Schmelzp. 65—66°. Ausbeute 11 g.

0,2217 g (nach 1.), 0,2349 g (nach 2.) Subst.: 0,1382, 0,1457 g AgBr.

$C_{16}H_{13}OBr$ Ber. Br 26,54 Gef. Br 26,40 26,53.

2. 1 g Dibromid wurde mit 5 ccm reinem Pyridin 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt und die tief dunkelbraune Flüssigkeit über Schwefelsäure verdunstet. Dabei schieden sich dunkelbraune Krystalle ab, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol nahezu farblose Blättchen. Schmelzp. 65—66°. Ausbeute 0,7 g.

α-Brom-p'-methylchalkon, $C_6H_5.CH:CBr.CO.C_6H_4.CH_3$.

37 g p'-Methylchalkon-dibromid wurden mit 9,5 g Kaliumacetat in alkoholischer Lösung mehrere Stunden gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Lösung filtriert und der Alkohol abdestilliert. Das verbleibende gelbliche Öl schied beim Abkühlen Krystalle aus. Aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 66—67°. Siedep.$_{11-12}$ 230—231°. Ausbeute 20 g, nahezu farblose Blättchen.

0,2121 g Subst.: 0,1324 g AgBr.

$C_{16}H_{13}OBr$ Ber. Br 26,54 Gef. Br 26,56.

β-Methoxy-p-methylchalkon (T-Äther),

$CH_3.C_6H_4.C(OCH_3):CH.CO.C_6H_5$.

11 g α-Brom-p-methylchalkon wurden mit Methylalkohol und der entsprechenden Menge Natriummethylatlösung (0,84 g Na in 25 ccm Methylalkohol) eine halbe Stunde gekocht. Aufarbeitung wie beim A-Äther auf S. 108. Siedepunkt 145—150° (Kathodenvakuum, Badtemperatur 160° bis 170°). Hellgelbes, zähes Öl von angenehmem Geruch. Mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung erst in 15 Minuten Rotfärbung. Ausbeute 6 g.

Digitized by Google

Analysenwerte unbefriedigend.[1])

$C_{17}H_{16}O_2$	Ber.	C 80,92	H 6,40	
	Gef.	niedrigster Wert	C 76,75	H 5,86
	„	höchster Wert	„ 79,93	„ 7,38.

β-Methoxy-p'-methylchalkon (B-Äther),

$C_6H_5.C(OCH_3):CH.CO.C_6H_4.CH_3$.

15 g α-Brom-p'-methylchalkon wurden in methylalkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Natriummethylat (1,15 g Na) $^3/_4$ Stunden zum Sieden erhitzt. Aufarbeitung wie auf S. 108. Siedep. 140—145° (Badtemperatur 180° Goldgelbes, zähflüssiges Öl von schwachem Geruch. Gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid erst nach 15 Minuten Rotfärbung. Ausbeute 8,2 g.

Analysenwerte unbefriedigend.[1])

$C_{17}H_{16}O_2$	Ber.	C 80,92	H 6,40	
	Gef.	niedrigster Wert	C 74,90	H 6,06
	„	höchster Wert	„ 80,31	„ 6,96.

p-Toluyl-benzoylmethan.

1. 3,5 g B-Äther wurden mit wenig Methylalkohol und einigen Tropfen konz. Salzsäure gelinde erwärmt; beim Abkühlen schieden sich schwachgelbe Krystalle ab. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol 84—85°.

2. Ebenso aus dem T-Äther.

3. Ebenso aus B- und T-Äther durch Verseifung mit Eisessig.

4. Eine Lösung von 6,5 g α-Brom-p'-methylchalkon in 50 ccm Methylalkohol wurde mit der berechneten Menge Natriummethylatlösung (0,5 g Na) versetzt, auf dem Wasserbad bis zur Lösung des ausgeschiedenen Öls erwärmt, und nach dem Abfiltrieren vom Natriumbromid durch einige Tropfen konz. Salzsäure verseift. Die ausgeschiedenen Krystalle aus Methylalkohol umkrystallisiert Schmelzp. 84°. Ausbeute 4,3 g.

0,1989 g Subst.: 0,5868 g CO_2, 0,1042 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O_2$	Ber.	C 80,64	H 5,92	
	Gef.	„ 80,46	„ 5,86.	

[1]) Vgl. Dissertation W. Heynemann, Leipzig 1926.

Digitized by Google

Molekulargewichtsbestimmung, Siedemethode. 0,1434, 0,1800, 0,0918 g Subst.; 21,94, 21,94, 21,94 g Benzol; 0,069, 0,087, 0,045° Erhöhung.

$C_{16}H_{14}O_2$ Mol.-Gew. Ber. 238,19 Gef. 243, 242, 239.

Bromtitration. a) Direkte Methode. 0,1206, 0,1115, 0,0968 g Subst.; 1,78, 1,60, 1,45 ccm Bromlösung. (0,5618 n).

Gef. Enol 98,67, 95,94, 100,10.

b) Indirekte Methode. 0,1075, 0,1103 g Subst.; 9,30, 9,35 ccm $Na_2S_2O_3$-Lösung (0,100 n).

Gef. Enol 102,9, 100,9.

Kupfersalz. 0,5 g Enol (aus T-Äther) wurden in alkoholischer Lösung unter Schütteln tropfenweise mit überschüssiger warmer wäßriger Kupferacetatlösung versetzt.

Der sofort ausfallende gelbgrüne Niederschlag wurde aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert. Gelblichgrüne Krystalle vom Schmelzpunkt 235,5°. Genau ebenso verhielt sich das Enol aus B-Äther (Cu-Salz der 2. Analyse).

3,056, 2,864 mg Subst.; 0,456, 0,426 mg CuO.

$C_{32}H_{26}O_4Cu$ Ber. Cu 11,82 Gef. Cu 11,92, 11,88.

Methylierungen mit Diazomethan.

Toluyl-acetophenon (W. H.).

Das aus 5 ccm Nitroso-methylurethan entwickelte Diazomethan wurde in absoluten Äther geleitet, der sich über 3 g Enol befand, wobei sich dieses allmählich löste. Nach vollendeter Einleitung wurde die Lösung in einem auf etwa 45° erwärmten Wasserbad im Sieden erhalten, bis der Äther vom Rückflußkühler farblos abtropfte. Dabei trat Stickstoffentwicklung ein. Mit dem Reaktionsprodukt ließ sich durch Behandlung mit Eisenchlorid kein Enol mehr nachweisen, es wurde mit Ätzkali getrocknet. Nach Abdestillation des Äthers blieben 3 g eines gelben Öles zurück.

Aus diesem Öl wurden bei der Behandlung mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumhydroxyd (5 Proc. Überschuß) schwachgelbe Nadeln erhalten, Schmelzp. 113—115°, die nach mehrmaliger Umkrystallisation aus Methylalkohol und Essigester farblos wurden und bei 121—123° schmolzen.

Digitized by Google

Sie sind dem Aussehen nach nicht von den Tolyl-phenyl-isoxazolen[1]) zu unterscheiden.

4,670 mg Subst.: 0,244 ccm N (20°, 753 mm).

$C_{16}H_{13}ON$ Ber. N 5,96 Gef. N 6,03.

Anisoyl-acetophenon-enol (E. B.).

Das Diazomethan wurde aus 4 g Nitroso-methylurethan entwickelt und in gleicher Weise wie oben mit 2 g Anisoyl-acetophenon-enol in Reaktion gebraucht. Der Äther tropfte erst nach 2 Tagen farblos ab. Da sich mit der Eisenchloridreaktion noch Enol nachweisen ließ, wurde nochmals in gleicher Weise Diazomethan eingeleitet. Nach abermals zweitägigem Erhitzen trat noch immer schwache Enolreaktion ein. Daher wurde die ätherische Lösung bis zum Verschwinden derselben mit 1 n-Kalilauge geschüttelt. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wurde der Äther abdestilliert, das zurückbleibende gelbe Öl in 20 ccm Methylalkohol gelöst, mit einer methylalkoholischen Lösung von 1 g salzsaurem Hydroxylamin und 0,6 g Natriumhydroxyd versetzt und 2 Stunden gekocht. Beim Abkühlen entstanden farblose Blättchen vom Schmelzp. 119—120°, der sich beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol nicht änderte und auch beim Mischen dieses Produktes mit 3-Anisyl-5-phenyl-isoxazol[1]) unverändert blieb.

Aus der Mutterlauge ließen sich noch mehr dieser Blättchen gewinnen. Nachdem bis nahe zur Trockne eingedampft war, entstanden Krystalle, die nach einmaliger Krystallisation aus Methylalkohol bei 123—125° schmolzen.

p-Nitro-dibenzoylmethan (H. Günther).

p'-Nitrochalkon, $C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_4.NO_2$.

6,5 g p-Nitroacetophenon[2]) und 4,2 g frisch im Kohlendioxydstrom destillierter Benzaldehyd wurden in 40 ccm Methylalkohol unter Kühlung mit einigen Tropfen einer

[1]) Vgl. die folgende Abhandlung.

[2]) H. Gevekoht, A. 221, 334 (1883).

Digitized by Google

Lösung von 1 g Natrium in 25 ccm Methylalkohol versetzt. Nach einiger Zeit schieden sich gelbe Nadeln aus. Aus Alkohol umkrystallisiert Schmelzp. 146,5—147°. Leicht löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, schwer in Alkohol und Äther.

0,1052 g Subst.: 0,2746 g CO_2, 0,0412 g H_2O. — 5,018 mg Subst.: 0,250 ccm N (22°, 739 mm).

$C_{15}H_{11}O_3N$	Ber.	C 71,12	H 4,38	N 5,53
	Gef.	„ 71,21	„ 4,38	„ 5,61.

p'-Nitrochalkon-dibromid.

Zu einer Lösung von 7,5 g p'-Nitrochalkon in 100 ccm Chloroform wurden tropfenweise 1,6 ccm Brom gegeben. Nach Stehen über Nacht wurde der entstandene Niederschlag abgesaugt und aus Benzol umkrystallisiert. Ausbeute 10 g. Farbloses Krystallpulver. Schmelzp. 193,5 bis 194°. Löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Äther.

0,1059 g Subst.: 0,0997 g AgBr.

$C_{15}H_{11}O_3NBr_2$ Ber. Br 38,70 Gef. Br 38,75.

α-Brom-p-nitrochalkon, $C_6H_5.CO.CBr:CH.C_6H_4.NO_2$.

12 g p-Nitrochalkon-dibromid[1]) und 3,5 g geschmolzenes Kaliumacetat wurden mit Methylalkohol übergossen und 8 Stunden erhitzt, von der filtrierten Lösung der Methylalkohol soweit als möglich abdestilliert und das zurückbleibende Öl in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach Entfernung des Äthers wurde das zurückbleibende Öl im Hochvakuum destilliert. Siedep. 187°. Gelbes Öl, das nach einigen Monaten erstarrte. Die feste Masse wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute 7,5 g. Gelbes Krystallpulver. Schmelzp. 106°. Löslich in Alkohol und Äther.

0,1773 g Subst.: 0,1002 g AgBr.

$C_{15}H_{10}O_3NBr$ Ber. Br 24,07 Gef. Br 24,02.

[1]) H. Wieland, B. 37, 1148 (1904).

Digitized by Google

α-Brom-p'-nitrochalkon, $C_6H_5.CH:CBr.CO.C_6H_4.NO_2$.

8 g p'-Nitrochalkon-dibromid und 2,6 g geschmolzenes Kaliumacetat wurden mit Methylalkohol 6 Stunden am Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung wie beim Isomeren, Siedepunkt (Hochvakuum) 153—155°. Gelbes Öl, das auch nach langem Stehen nicht erstarrte. Ausbeute 4 g.

0,1507 g Subst.: 0,0857 g AgBr.

$C_{15}H_{10}O_3NBr$ Ber. Br 24,07 Gef. Br 24,23.

β-Methoxy-p'-nitrochalkon, $C_6H_5.C(OCH_3):CH.CO.C_6H_4.NO_2$.

Eine Lösung von 10,5 g α-Brom-p'-nitrochalkon und der berechneten Menge Natriummethylat in Methylalkohol wurde $^1/_2$ Stunde am Rückfluß erhitzt und wie auf S. 108 aufgearbeitet. Siedep. 210° (Kathodenvakuum). Gelbes Öl, das nach einem Tage zu gelben Krystallen erstarrte. Aus Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute 4,5 g. Gelbes Krystallpulver, Schmelzp. 77°, löslich in Äther und Benzol, schwerer in Alkohol.

0,1253 g Subst.: 0,3110 g CO_2, 0,0539 g H_2O. — 3,650 mg Subst.: 0,164 ccm N (23°, 758 mm).

$C_{16}H_{13}O_4N$	Ber.	C 67,82	H 4,63	N 4,95
	Gef.	„ 67,71	„ 4,81	„ 5,17.

p-Nitro-dibenzoylmethan.[1])

Methylalkoholische Lösungen des Methyläthers bzw. des p-Nitro-dibenzoylmethan-dimethylacetals[1]) wurden mit 2 Tropfen konz. Salzsäure kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Abkühlen schieden sich aus beiden Lösungen gelbe Krystalle des Enols ab. Schmelzp. 160°. Die Produkte zeigten beim Mischen keine Schmelzpunktsdepression.

Molekulargewichtsbestimmung, Gefriermethode. 0,0538, 0,1358 g Subst.: 25,95, 28,36 g Benzol; 0,040, 0,093 Depr.

$C_{15}H_{11}O_4N$ (Mol.-Gew.) Ber. 269 Gef. 264, 263.

Bromtitration, indirekte Methode. 0,1104, 0,1067, 0,1164, 0,1003 g Subst.: 8,53, 7,9, 8,85, 7,75 ccm $Na_2S_2O_3$-Lösung (0,0995-n.).

Gef. Enol 103,5, 99,15, 101,8, 103,4.

[1]) H. Wieland, B. 37, 1148 (1904).

Digitized by Google

p-Brom-dibenzoyl-methan (H. G.).

p-Bromchalkon, $Br.C_6H_4.CH:CH.CO.C_6H_5$.

In die eisgekühlte Lösung von 6,5 g p-Brombenzaldehyd[1]) und 4,3 g Acetophenon wurden einige Tropfen einer Lösung von 1 g Natrium in 25 ccm Methylalkohol gegeben. Nach einiger Zeit schieden sich gelbe Krystalle ab. Ausbeute 7,7 g. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol 123,5°.

Gelbliche Krystalle. Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, schwerer in Alkohol, Äther, Ligroin, wenig in Essigester und Chloroform.

0,1137 g Subst.: 0,2604 g CO_2, 0,0378 g H_2O. — 0,2057 g Subst.: 0,1351 g AgBr.

$C_{15}H_{11}OBr$	Ber.	C 62,71	H 3,86	Br 27,85
	Gef.	„ 62,48	„ 3,72	„ 27,95.

Dibromid. Zu 6 g p-Bromchalkon in Schwefelkohlenstoff wurden unter Eiskühlung tropfenweise 1,1 ccm Brom zugefügt. Nach kurzer Zeit schieden sich farblose Krystalle des Dibromids ab. Ausbeute 8,4 g. Aus Benzol Schmelzp. 179,5°.

0,1020 g Subst.: 0,1291 g AgBr.

$C_{15}H_{11}OBr_3$	Ber. Br 53,66	Gef. Br 53,86.

p'-Bromchalkon-dibromid, $C_6H_5.CHBr.CHBr.CO.C_6H_4.Br$.

Wurde in gleicher Weise wie das Isomere aus 6 g p'-Bromchalkon[2]) dargestellt. Ausbeute 8,3 g. Farbloses Krystallpulver. Aus Benzol umkrystallisiert Schmelzp. 184°.

0,0980 g Subst.: 0,1237 g AgBr.

$C_{15}H_{11}OBr_3$	Ber. Br 53,66	Gef. Br 53,71.

α-Brom-p-bromchalkon $Br.C_6H_4.CH:CBr.CO.C_6H_5$.

12 g p-Bromchalkon-dibromid wurden mit einer methylalkoholischen Lösung von 2,8 g Kaliumacetat 6—8 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde von der filtrierten Lösung der Methylalkohol abdestilliert und der ölige Rückstand mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumbicarbonatlösung, dann mit Wasser ausgeschüttelt, mit geschmolzenem Chlorcalcium

[1]) E. Bornemann, B. 17, 1462 (1884).
[2]) W. Dilthey, J. pr. 101, 202 (1921).

Digitized by Google

getrocknet und der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende Öl erstarrte nach einiger Zeit. Ausbeute 6,7 g.

Schwachgelbe Blättchen. Aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 131—131,5°.

0,1558 g Subst.: 0,1600 g AgBr.

$C_{15}H_{10}OBr_2$ Ber. Br 43,68 Gef. Br 43,70.

α-Brom-p'-bromchalkon, $C_6H_5.CH:CBr.CO.C_6H_4Br$.

Dieses Produkt wurde in gleicher Weise wie das vorige aus 12 g p'-Bromchalkon-dibromid und 2,9 g geschmolzenem Kaliumacetat hergestellt. Nicht erstarrendes gelbes Öl. Siedep. (im Hochvakuum) 136—143°. Ausbeute 7,5 g.

0,1750 g Subst.: 0,1799 g AgBr.

$C_{15}H_{10}OBr_2$ Ber. Br 43,68 Gef. Br 43,75.

β-Methoxy-p-bromchalkon, $C_6H_5.CO.CH:C(OCH_3).C_6H_4Br$.

Eine Lösung von 7,5 g α-Brom-p-bromchalkon in 100 ccm absolutem Methylalkohol mit der äquivalenten Menge Natrium in alkoholischer Lösung versetzt, wurde kurze Zeit erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Methylalkohol abdestilliert, der Rückstand in Äther gelöst, mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach der Entfernung des Äthers wurde das verbleibende Öl im Hochvakuum destilliert. Siedep. 170°. Ausbeute 4 g.

Gelbes Öl, gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid erst nach längerer Zeit Rotfärbung.

0,1398 g Subst.: 0,3082 g CO_2, 0,0510 g H_2O. — 0,1210 g Subst.: 0,0721 g AgBr.

$C_{16}H_{13}O_2Br$	Ber.	C 60,57	H 4,13	Br 25,21
	Gef.	„ 60,14	„ 4,08	„ 25,36.

Dimethylacetal des p-Bromdibenzoyl-methans,

$Br.C_6H_4.CO.CH_2.C(OCH_3)_2.C_6H_5$.

11 g α-Brom-p'-bromchalkon wurden in methylalkoholischer Lösung kurze Zeit mit der berechneten Menge Natriummethylatlösung erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie voranstehend beschrieben. Siedepunkt (im Hochvakuum) 176—180°. Ausbeute 8,5 g.

Digitized by Google

Gelbes Öl mit Geruch nach Zedernholz. Gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid erst nach längerem Stehen Rotfärbung.

0,1373 g Subst.: 0,2930 g CO_2, 0,0609 g H_2O. — 0,1860 g Subst.: 0,1020 g AgBr.

$C_{17}H_{17}O_3Br$	Ber.	C 58,44	H 4,91	Br 22,90
	Gef.	„ 58,22	„ 4,96	„ 23,34.

p-Brom-dibenzoylmethan.

Methylalkoholische Lösungen des Äthers bzw. des Dimethylacetals wurden mit je 2 Tropfen konz. Salzsäure oder Eisessig versetzt und kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten schieden sich schwachgelbe Krystalle aus, die aus Methylalkohol umkrystallisiert wurden. Ausbeute 81 Proc.

0,1178 g Subst.: 0,2560 g CO_2, 0,0365 g H_2O. — 0,1228 g Subst.: 0,0766 g AgBr.

$C_{15}H_{11}O_2Br$	Ber.	C 59,41	H 3,66	Br 26,37
	Gef.	„ 59,29	„ 3,47	„ 26,55.

Molekulargewichtsbestimmung, Gefriermethode. 0,1810, 0,1707, 0,3517 g Subst.: 25,95 g Benzol; 0,121°, 0,116°, 0,237° Depr.

$C_{15}H_{11}O_2Br$ Mol.-Gew. Ber. 303,0 Gef. 294, 289, 292.

Bromtitration. Direkte Methode. a) Aus dem Äther: 0,1010, 0,1017 g Subst.: 6,60, 6,75 ccm $Na_2S_2O_3$-Lösung (0,0995 n.).

b) Aus dem Acetal: 0,0711, 0,1128 g Subst.: 4,95, 7,80 ccm $Na_2S_2O_3$-Lösung (0,0995 n.).

Enol Gef. 98,60, 100,1, 105,0, 104,4.

Die Verbindung gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid sofort intensive Rotfärbung und addiert Brom momentan.

Das bei der Verseifung erhaltene Produkt, mit Methylalkohol ausgewaschen schmilzt nach dem Trocknen auf dem Tonteller unscharf bei 89—93,5°, nach etwa 24 Stunden liegt der Schmelzpunkt ziemlich scharf bei 94°. Dieser Schmelzpunkt bleibt beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhalten; nur in einem Falle entstand unter nicht wieder reproduzierbaren Bedingungen eine bei 86,5° schmelzende Modifikation, deren Schmelzpunkt erst nach 8 Tagen auf 86,5—90° anstieg. Als eine abgewogene Menge derselben geschmolzen und etwa 15 Minuten nach dem Erstarren geprüft wurde, lag der Schmelzpunkt bei 92—94°. Gewichtsverlust war nicht eingetreten. Näheres wird an anderer Stelle mitgeteilt.

Kupfersalz. 1 g Enol (Schmelzp. 94°) wurde in alkoholischer Lösung mit einer alkoholischen Kupferacetatlösung versetzt. Das aus-

Digitized by Google

fallende resedagrüne Kupfersalz wurde aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert. Schmelzp. 276°.

5,100 mg Subst.: 0,618 mg Cu_2S.

$C_{30}H_{20}O_4Br_2Cu$ Ber. Cu 9,52 Gef. Cu 9,68.

Ozonspaltungen.

Die Methode ist die gleiche, wie sie in diesem Laboratorium von J. Scheiber und P. Herold[1]) ausgebildet worden ist. Auf die Reinigung und Trocknung der Lösungsmittel wurde der größte Wert gelegt. Als Beispiel für die Art der Aufarbeitung folgt die Spaltung des *Anisoyl-acetophenon-enols.* Wenn die Keto-aldehyde, Phenylglyoxal und Anisylglyoxal, isoliert werden sollen, ist es vorteilhaft, nur kurze Zeit zu ozonisieren:

1 g Anisoylacetophenon aus dem A-Äther (Schmelzpunkt 130°) in etwa 20 ccm Chloroform gelöst und eine halbe Stunde lang Ozon (etwa 10-proc., Stundengeschwindigkeit 3—4 Liter) eingeleitet, danach das Chloroform mit Kohlensäure abgetrieben und der Rückstand, eine gelbliche, stechend riechende Masse mit Wasser zersetzt. Beim Erwärmen ging 1 Teil in Lösung, das Zurückbleibende wurde als unverändertes Ausgangsmaterial erkannt. Beim Abkühlen schied sich aus der wäßrigen Lösung ein Gemisch von Benzoesäure und Anissäure aus, das Filtrat davon wurde mit essigsaurem Phenylhydrazin erwärmt. Es schied sich eine gelbe, ölige Fällung aus, die über Nacht fest wurde; beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol zuerst braune, nicht verwachsene Nadeln, über Nacht inmitten der Nadeln eine kugelige Druse von einigen Millimetern Durchmesser, die abgesondert wurde und im Inneren aus gelben verwachsenen Nädelchen bestand.

Die braunen Nadeln schmolzen roh bei 178°, nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol bei 188°.

3,236 mg Subst.: 0,456 ccm N (75 mm, 19°).

$C_{21}H_{20}ON_4$ Ber. 16,2 Gef. 16,4.

Danach lag das *Osazon* des *Anisylglyoxals* vor, Phenylglyoxalosazon enthält 17,8 Proc. Stickstoff.

[1]) A. 405, 295 (1914).

Digitized by Google

Die gelben Nädelchen der Druse schmolzen roh bei 115°, nach der Reinigung bei 148°; keine Schmelzpunktsdepression mit Phenylglyoxalosazon vom Schmelzp. 151°. Je länger die Ozonisation ausgedehnt wird, um so geringer wird die Ausbeute an Osazonen, um so größer die an Säuren, z. B.:

2 g Substanz wurden wie oben 4 Stunden mit Ozon behandelt, das Reaktionsprodukt mit Wasser zersetzt, der ungelöste Rest mit Äther aufgenommen, mehrfach mit Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt und die Sodaauszüge mit der wäßrigen Lösung vereinigt. Daraus wurden 1,47 g Benzoesäure–Anissäuregemisch (durch Umkrystallisation und Sublimation getrennt, durch Mischschmelzpunkt identifiziert) isoliert. Bei 100-proc. Enolisation der Anisoylhälfte des Moleküls hätten 1,18 g Anissäure entstehen können.

Die Ozonisation des aus dem B-Äther erhaltenen Anisoylacetophenon-enols vom Schmelzp. 124—125° gab keine merklich abweichenden Resultate, dabei wurde sogar das Anisylglyoxal-osazon in noch größerer Menge gewonnen, so daß der Schmelzpunkt bis auf 190° gebracht werden konnte. Keine Schmelzpunktsdepression mit dem bei 188° schmelzenden Präparat.

Toluylacetophenon-enol lieferte entsprechend ein Benzoesäure-p-toluylsäuregemisch, z. B. aus 2 g nach vierstündiger Ozonisation 1,87 g Säuregemisch, bei 100-proc. Enolisation der Toluylhälfte: 1,2 g Toluylsäure.

p-Nitro-dibenzoylmethan-enol und *p-Brom-dibenzoylmethan-enol* lieferten ganz entsprechend Gemische von Benzoesäure mit p-Nitrobenzoesäure bzw. p-Brombenzoesäure.

A-Äther des Anisoylacetophenons. Bei der Aufarbeitung der Chloroformlösung des Äthers, die Ozon mindestens ebenso begierig aufnahm, wie die des freien Keto-enols wurde Benzoesäure und ein neutrales, destillierbares Öl erhalten, das bei der Verseifung Anissäure lieferte. Es war also Anissäureester entstanden.

B-Äther des Anisoylacetophenon-enols: Anissäure, daneben ein neutrales, destillierbares Öl von charakteristischem Geruch, das bei der Verseifung Benzoesäure lieferte: Benzoesäureester.

Aus dem *T-Äther* des *p-Toluylacetophenons* entsprechend Benzoesäure und Toluylsäureester, aus dem *B-Äther* p-Toluylsäure und Benzoesäureester.

Digitized by Google

Über die Reaktion des Hydroxylamins mit Enoläthern und Acetylenketonen und über eine neue konstitutiv eindeutige Isoxazolsynthese;

von *C. Weygand* und *E. Bauer*.

(Z. T. bearbeitet von W. Heynemann.)

[Aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmacie der Universität Leipzig.]

(Eingelaufen am 26. Oktober 1927.)

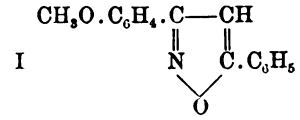
Die Stellung der Substituenten in manchen heterocyclischen Systemen war, wie neuerdings K. v. Auwers[1]) in einer Reihe von Arbeiten für die Derivate des Pyrazols gezeigt hat, noch vor kurzem durchaus nicht immer mit absoluter Sicherheit bekannt. In der *Isoxazol*reihe ist das Bedürfnis einer Nachprüfung der angenommenen Strukturformeln bisher kaum empfunden worden, wenn es auch an einzelnen Widersprüchen (s. u.) nicht fehlte.

Der eine von uns[2]) hat vor einiger Zeit nachgewiesen, daß eine der grundlegenden *Isoxazolsynthesen*, die von C. Moureu[3]) entdeckte Kondensation der Acetylenketone mit Hydroxylamin, nicht, wie man bisher allgemein annahm, eindeutig ist, sondern je nach der sauren oder basischen Natur des reagierenden Systems zu verschiedenen, strukturisomeren substituierten Isoxazolen führen kann. Dadurch sind sämtliche auf diese Reaktion gegründeten Konstitutionsbeweise hinfällig geworden, und da auch die meisten anderen leicht durchführbaren Isoxazolsynthesen in noch höherem Maße konstitutiv unsicher sind, die Aufklärung der Reaktionsmechanismen aber nicht nur für das etwas entlegene Gebiet der Isoxazolchemie von Bedeutung war, sondern auch in anderer Beziehung interessant erschien, haben wir die Verhältnisse bei der Bildung der beiden struktur-

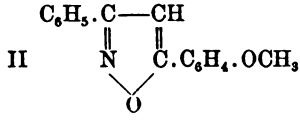
[1]) Ber. 55, 3880 (1922); Ber. 59, 1282 (1926).
[2]) Ber. 58, 1477 (1925).
[3]) C. r. 137, 797 (1903).

Digitized by Google

isomeren 3(5),5(3)-Phenyl-anisyl-isoxazole mit den Schmelzpunkten 121° (X) und 128° (Y)



I



II

näher untersucht.

Die beiden Stoffe sind zuerst von J. Pond und A. Shoffstall[1]) erhalten worden, und zwar das niederschmelzende (künftig Isoxazol X) aus dem Anisoyl-acetophenon, dem sie wegen seiner Bildungsweise die Formel (III) zuschrieben. Sie nahmen offenbar — wenn dies auch in ihren Arbeiten nicht ausdrücklich erwähnt ist — an, daß die Reaktion des Anisoyl-acetophenons mit Hydroxylamin über das Oxim (IV) führe

III $CH_3O.C_6H_4.C(OH):CH.CO.C_6H_5$

IV $CH_3O.C_6H_4.C(OH):CH.C(:NOH).C_6H_5$

und wiesen daher der neuen Verbindung die Formel (II) zu. Dieser Schluß enthält zwei Unsicherheiten, denn weder läßt sich, wie in der vorangehenden Arbeit gezeigt worden ist, dem Anisoyl-acetophenon eine bestimmte Strukturformel zuordnen, noch ist es überhaupt sicher, ob die Reaktion wirklich über das Oxim führt. — Das hochschmelzende (künftig Isoxazol Y) erhielten sie in ganz unübersichtlicher Reaktion aus dem p-Methoxy-chalkon-dibromid (V) bei der gleichzeitigen Einwirkung von Alkali und Hydroxylamin; eine bestimmte Formel gaben sie dem Stoff nicht.

Später haben dann einerseits E. R. Watson[2]) und andererseits C. Moureu und M. Brachin[3]) die beiden Isoxazole wieder erhalten, beide aus dem Anisoyl-phenyl-acetylen mit Hydroxylamin, und beide

V $CH_3O.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO.C_6H_5$ VI $CH_3O.C_6H_4.CO.C:C.C_6H_5$

haben, anscheinend unabhängig voneinander (Watson dem bei 121°, Moureu dem bei 128° schmelzenden, da sie beide wieder das *Oxim* (VII) als Zwischenstufe annahmen), ihren Isoxazolen die Formel (I) zugewiesen.

Schließlich hatte noch H. Jörlander[4]) das niederschmelzende Isoxazol (X) aus dem Anisoyl-phenyl-oxido-äthan (VIII) und zwei von

VII $CH_3.C_6H_4.C(:NOH).C:C.C_6H_5$

dessen Derivaten mit Hydroxylamin bekommen, und auch hier die Oximzwischenstufe (IX) angenommen. Danach erhält also das Isoxazol X die Formel (I). Die Jörlandersche Formel erscheint als die

[1]) Am. Soc. 22, 679 (1900).
[2]) Chem. Soc. 85, 1319 (1904).
[3]) Vgl. Anm. 3, S. 123.
[4]) Ber. 49, 2783 (1916).

Digitized by Google

$CH_3O.C_6H_4.CO.CH.CH.C_6H_5$ (O-Brücke) VIII

$CH_3O.C_6H_4.C(:NOH).CH.CH.C_6H_5$ (O-Brücke) IX

am besten begründete, wenn auch selbst hier die Reaktion nicht notwendigerweise über das Oxim des Oxido-äthans gegangen sein *mußte*, sondern unter Ringöffnung auch derart verlaufen sein konnte, daß der Hydroxylamin-stickstoff in die Nachbarschaft der Phenylgruppe gelangt wäre.

Die erste Aufgabe, die wir uns stellten, war zu beweisen, daß die beiden Phenyl-anisyl-isoxazole wirklich im Sinne der obigen Formeln strukturisomer sind.

I. Die Einwirkung von Hydroxylamin auf die O-Methyl-äther der beiden strukturisomeren Enolformen des Anisoylacetophenons (und des p-Toluylacetophenons).

Die bislang allgemein für richtig gehaltene Annahme, daß Hydroxylamin auf Stoffe mit der Gruppierung —C(OR):CH.CO— stets zunächst unter Oximierung der CO-Gruppe wirkt, ließ hoffen, daß man unter sehr milden Bedingungen, ausgehend von den O-Alkyläthern der 1,3-Diketone von der Formel

X $R_1.C(OR_2):CH.CO.R_2$,

zu Verbindungen vom Typus $R_1.C(OR_2):CH.C(:NOH).R_2$ kommen könne, also zu den Zwischenprodukten der Isoxazolbildung, die sich aus ihnen dann unter Abspaltung von Alkohol vollziehen sollte. Wir erhielten in der Tat aus den beiden in der vorangehenden Mitteilung beschriebenen O-Methyläthern

XI $CH_3O.C_6H_4.C(OCH_3):CH.CO.C_6H_5$

und

XII $CH_3O.C_6H_4.CO.CH:C(OCH_3).C_6H_5$

mit Hydroxylamin in vollkommen neutraler Lösung zwei isomere Reaktionsprodukte (Schmelzp. 134° aus XI und 155—157° aus XII), die aber nicht die Bruttozusammensetzung von Oximen der O-Methyl-äther, sondern die von Oximen der *freien Enolformen* des Anisoyl-acetophenons

Digitized by Google

zeigten. Der eine von uns[1]) hatte diese Tatsache bereits anmerkungsweise erwähnt und eine nähere Untersuchung der Einwirkung von Hydroxylamin auf Keto-enol-äther in Aussicht gestellt.

Die beiden neuen Stoffe sind gegen Alkalien verhältnismäßig indifferent, sie lösen sich nicht darin, sind aber gegen Säuren so empfindlich, daß sie schon unter der Wirkung geringster Spuren, quantitativ, unter Verlust von einem Mol Wasser in die beiden Isoxazole X und Y übergehen. Das bei 134° schmelzende Isomere liefert dabei das Isoxazol X vom Schmelzp. 121°, das Isomere vom Schmelzp. 155—157° das Isoxazol Y vom Schmelzp. 128°; bei weniger vorsichtigem Arbeiten erhält man daher aus den Äthern die beiden Isoxazole direkt.

Damit ist erwiesen, daß die beiden Isoxazole wirklich strukturisomer sind, aber auch über die Bildungsweise und die Natur der Zwischenprodukte, und damit über die Konstitution der Isoxazole lassen sich bereits begründete Vermutungen aufstellen. Wäre die Reaktion, im Sinne der alten Anschauungen, über die Oximierung verlaufen, so wäre nicht wohl einzusehen, warum in vollkommen neutraler methylalkoholischer Lösung die Methoxylgruppe verloren gegangen sein sollte. Allerdings könnten *Oxime*, wegen ihrer sauren Natur vielleicht eine intramolekulare Verseifung erleiden.

Jedoch sollte, wenn die Acidität zur Verseifung ausgereicht hätte, die Reaktion nicht auf der Oximstufe stehen geblieben sein, sondern es wären dann die Isoxazole zu erwarten gewesen, da ja die isolierten Zwischenprodukte gegen Säuren noch um ein erhebliches empfindlicher sind als die O-Methyläther.

Es kommt hinzu, daß die beiden Stoffe in wäßrigen Alkalien unlöslich sind, also keinen eigentlichen Oximcharakter haben.

Löst man die Stoffe in Alkohol und fällt sie durch Verdünnen mit Wasser wieder aus, so geht die entstandene

[1]) B. 58, 1476 (1925) Anm.

Digitized by Google

Fällung indessen beim Versetzen mit Natronlauge glatt in Lösung, wird jetzt angesäuert, so erhält man augenblicklich die zugehörigen Isoxazole.

Dieses Verhalten findet eine einfache und plausible Erklärung, wenn man annimmt, daß das Hydroxylamin mit den Enoläthern *nicht* unter Oximierung reagiert, sondern sich ebenso wie in anderen Fällen an die Äthylenbindung anlagert, und daß dann die entstandene *Hydroxylamino*-verbindung alsbald intramolekular Alkohol abspaltet, z. B.

$$R.C(OCH_3):CH.CO.R_1 \longrightarrow R.C(OCH_3)(NHOH).CH_2.CO.R_1 \longrightarrow R.C(NHOH):CH.CO.R_1.$$

In ähnlicher Weise ist bereits von S. Ruhemann und E. R. Watson[1]) ein von J. Wislicenus[2]) aus dem O-Äthyläther des Dibenzoylmethans entstandener Stoff als Hydroxylaminoverbindung aufgefaßt worden.

Mit dieser Formel läßt sich die Unlöslichkeit in Alkalien gut veranschaulichen; in den auf dem Umweg über die alkoholischen Lösungen erhältlichen, wäßrig-alkoholisch-alkalischen Lösungen wäre dann das Salz einer durch Umlagerung entstanden zu denkenden sauren Substanz, entweder das des Oxims, oder das einer Enolform des Oxims anzunehmen. Die letzte Formulierung erlaubt eine glatte Darstellung der Isoxazolbildung:

$$CH_3O.C_6H_4.C:CH.C.C_6H_5$$
$$\quad\quad\quad

stickstoff in die Nachbarschaft des einen oder des anderen Restes gelangt. Nun ergibt sich nur unter der Annahme, daß der Stickstoff an dasjenige C-Atom tritt, welches die Methoxylgruppe getragen hatte, eine Übereinstimmung mit der Jörlanderschen Auffassung, denn da das Anisoyl-phenyl-oxidoäthan (VIII) dasselbe Isoxazol (X) liefert, wie der A-Äther (XI) des Anisoyl-acetophenons, so kann nur in *einem* Falle in der ersten Phase der Reaktion ein Oxim entstanden sein; da dies wahrscheinlich bei dem Oxidoäthan der Fall sein wird, so sollte, wie wir es aus den oben diskutierten Beobachtungen bereits folgern mußten, in der Tat die Reaktion der Äther mit Hydroxylamin, unter Auslassung der Zwischenstufen sich folgendermaßen abspielen:

$CH_3O.C_6H_4.C(OCH_3):CH.CO.C_6H_5 + NH_2OH \longrightarrow$

(A-Äther) XI

$CH_3O.C_6H_4.C.CH:C.C_6H_5$

$\quad\quad\quad

muß also die Reaktion über die Oximstufe gegangen sein. Das war zunächst überraschend, denn da es nicht gelang, die Dibromide oder auch die Brom-chalkone mit Hydroxylamin allein zur Reaktion zu bringen, so wäre zu vermuten gewesen, daß die bei der Umsetzung der genannten Stoffe mit alkoholischem Kali entstehenden *O-Alkyläther* reagiert hätten, dann sollte aber nach den obigen Ausführungen das Umgekehrte eingetreten sein. Es ist wohl anzunehmen, daß nicht die O-Äther selbst sondern die vermutlich vorübergehend entstehenden Dimethylacetale $R'.CO.CH_2.C:(OCH_3)_2.R''$ für den anscheinend abnormen Verlauf der Reaktion verantwortlich zu machen sind, bei denen für eine Addition des Hydroxylamins keine C=C-Doppelbindung verfügbar ist. Diese Vermutung wird noch geprüft werden.

Wir haben dann aus den beiden strukturisomeren O-Methyläthern des p-Toluylacetophenons mit Hydroxylamin die beiden noch unbekannten 3(5), 5(3)-Phenyl-p-tolyl-isoxazole erhalten, ohne dabei die den obigen Zwischenprodukten entsprechenden Stoffe zu isolieren, im Sinne des Reaktionsverlaufs:

$$CH_3.C_6H_4.C(OCH_3):CH.CO.C_6H_5 + NH_2OH \longrightarrow$$

(T-Äther)

$$CH_3.C_6H_4.C.CH:C.C_6H_5$$
$$\quad\quad\quad

andere Methyl-phenyl-isoxazol, u. U. auch beide und schließlich sowohl das von L. Claisen[1]) entdeckte, als auch ein neues, vom einen von uns mit L. Frieling erhaltenes *Dioxim* des Benzoylacetons entstehen können. Der eine von uns wird darauf zurückkommen.

II. Über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Acetylenketone.

Wie bereits erwähnt, reagieren die Acetylenketone vom Typus R'.CO.C:C.R'' mit Hydroxylamin durchaus nicht unter allen Umständen unter Oximierung; es sind unseres Wissen Oxime von Acetylenketonen überhaupt niemals isoliert worden.[2]) Trotzdem führen C. Moureu und M. Brachin[3]) die Bildung 3,5-substituierter Isoxazole aus den Acetylenketonen bei der Behandlung mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat ausdrücklich auf intermediär entstehende Ketoxime zurück und gewinnen auf diese Weise wie ausgeführt, für das Isoxazol Y die Formel (I).

Wir untersuchten zunächst von neuem die Einwirkung von Hydroxylamin auf das Anisoyl-phenylacetylen (XVIII) und auf das Benzoyl-anisyl-acetylen (XIX).

Dabei zeigte es sich bald, daß je nach der mehr oder weniger sauren Reaktion der alkoholischen Lösung aus jedem der beiden Ketone mit Leichtigkeit, unter sonst gleichen Bedingungen (in siedendem Methylalkohol) jedes der beiden Isoxazole X und Y erhalten werden kann, indem

1. in schwach alkalischer sowie in schwach essigsaurer Lösung aus (XVIII) das Isoxazol Y vom Schmelzp. 128°, aus (XIX) das Isoxazol X vom Schmelzp. 121° und

2. in salzsaurer Lösung umgekehrt aus (XVIII) X und aus (XIX) Y gebildet wird.

Die Entscheidung darüber, in welchem Fall Oximierung[4])

---

[1]) B. 59, 150 (1926).

[2]) Wohl aber hat L. Claisen [B. 24, 3901 (1891)] das Oxim des Phenylpropiolaldehyds beschrieben.

[3]) B. 44, 1161 (1911).

[4]) Nach Arno Oelander, Zs. f. physikal. Chem. 129, 1 (1927), „Über die Kinetik der Oximbildung" lagert sich Hydroxylamin auch an die C=O-Bindung in erster Phase unter Bildung eines Hydroxyl-

Digitized by Google

und in welcher Anlagerung an die Acetylenbindung eingetreten war, konnte für uns nach dem Vorangegangenen nicht zweifelhaft sein, wir kommen in Übereinstimmung mit der Isoxazolformel von Jörlander und mit unseren eigenen nur dann, wenn wir annehmen, daß in *salzsaurer Lösung* die *Oximierung* statthat, in *alkalischer*, bzw. in *essigsaurer Lösung* aber die *Anlagerung*:

XVIII

$CH_3O.C_6H_4.CO.C:C.C_6H_5$ —alkal.→ $CH_3O.C_6H_4.\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{C}}:CH.\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{C}}.C_6H_5$ (Y)

—salzsauer→ O——N

$CH_3O.C_6H_4.C:C.CO.C_6H_5$ —salzsauer→ $CH_3O.C_6H_4.\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{C}}.CH:\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{C}}.C_6H_5$ (X)

—alkal.→ N=====O

XIX

Der Reaktionsmechanismus in salzsaurer Lösung bedarf anscheinend keiner weiteren Diskussion, immerhin wäre es auch hier nicht ausgeschlossen, daß gar nicht die nie isolierten Oxime entstehen, sondern vielmehr Stoffe von der Formel $R'.CO.CH:C(ONH_2).R''$ die erst durch eine Art von innerer Oximierung in die Isoxazole übergehen würden.

Was in alkalischer Lösung eigentlich geschieht, ist noch weniger sicher. Unter den Bedingungen der Reaktion entstehen nach C. Moureu[1]) sehr leicht die O-Alkyläther der 1,3-Diketone, die dann mit Hydroxylamin genau die gleichen Isoxazole liefern würden, die auch bei der direkten Anlagerung des Hydroxylamins an die Acetylenbindung entstehen müßten. — In essigsaurer Lösung kommt anscheinend nur die direkte Anlagerung des Hydroxylamins in Frage.

Es herrschen also bei den *Acetylen*ketonen ganz ähnliche Bedingungen, wie sie bei den *Äthylen*ketonen vor längerer Zeit von C. Harries[2]) aufgefunden worden sind; wir möchten uns der Ansicht von D. Vorländer[3]) an-

aminoderivats an. Wir waren zu derselben Auffassung bereits auf Grund unserer Versuche gekommen, wie in der Dissertation von E. Bauer, Leipzig 1926, näher ausgeführt worden ist.

[1]) C. r. **142**, 338 (1906). [2]) B. **31**, 1376 (1898).

[3]) A. **341**, 12 (1905).

Digitized by Google

schließen, der die verschiedenartige Reaktion des Hydroxylamins im freien und im gebundenen Zustand auf die gesättigte oder ungesättigte Natur des Stickstoffs zurückführt.

III. Über eine neue, konstitutiv eindeutige Synthese von 3,5-substituierten Isoxazolen.

Im vorangehenden sind die Schwierigkeiten, welche sich der Konstitutionsbestimmung besonders bei 3,5-substituierten Isoxazolderivaten entgegenstellen, kurz geschildert worden. Obwohl wir durch sehr plausible Annahmen schließlich eine in sich widerspruchsfreie Zuordnung der beiden Formeln (I) und (II) an die Isoxazole X und Y vornehmen konnten, versuchten wir doch, diesen Schluß auf einem unabhängigen Wege zu erhärten.

Es lag nahe, den Konstitutionsbeweis durch Abbau zu führen, und da J. Meisenheimer[1]) aus dem 3,4,5-Triphenyl-isoxazol mit Ozon in glatter Reaktion den Benzoyläther des Benzil-monoxims bekommen hatte, glaubten wir auf dem gleichen Wege zum Ziel zu kommen. Es zeigte sich jedoch, daß das Isoxazol vom Schmelzp. 121° auch gegen ziemlich hochprozentiges Ozon sehr indifferent ist, das bei 128° schmelzende wurde zwar langsam angegriffen und aus dem Reaktionsgemisch ließ sich Anissäure in recht erheblicher Menge isolieren, ohne daß wir indessen andere Spaltstücke hätten identifizieren können. Ein Blick auf die Formel (II), die wir diesem Isoxazol zugewiesen haben, läßt erkennen, daß die Bildung von Anissäure nach Sprengung der C=C- und der C=N-Doppelbindung leicht verständlich ist, während wir anderenfalls, wenn die Konstitutionsformeln vertauscht würden, Benzoesäure hätten finden müssen, von der aber im Reaktionsgemisch keine Spur vorhanden war.

Während also die Konstitutionsbestimmung bei *mono*-substituierten Isoxazolen wegen der leichten Aufspaltbarkeit des Heterorings mit Alkalien keine grundsätzlichen Schwierig-

[1]) B. 54, 3195 (1921).

Digitized by Google

keiten bereitet und bei *tri*-substituierten anscheinend die Ozonspaltung bequem zum Ziele führt, sind für die *di*-substituierten, insbesondere die 3,5-Derivate keine allgemein brauchbaren Methoden bekannt.

Wir kamen aber zu einer, im Gegensatz zu den bisher bekannten, konstitutiv vollkommen eindeutigen, neuen *Isoxazolsynthese*, indem wir die Phasen der Synthese von Moureu:

1. Kondensation eines Säurechlorids mit einem Natriumacetylid zum Acetylenketon,

2. Einwirkung von Hydroxylamin

gewissermaßen miteinander vertauschten, indem wir statt der Säurechloride die allerdings bekanntlich nicht aus diesen direkt erhältlichen Säurechlorid-oxime, d. h. die *Hydroxamsäure-chloride* mit Natriumacetyliden umsetzten.

Der eine von uns hat[1]) sowohl das 3,5-Diphenyl-isoxazol als auch das 3-Methyl-5-phenyl-isoxazol vom Schmelzpunkt 68° (dessen Konstitution damit endgültig festgelegt ist) aus Natrium-phenylacetylen und Benzhydroxamsäurechlorid bzw. Acethydroxamsäurechlorid erhalten, wir haben aus Anisylacetylen-natrium und Benzhydroxamsäure-chlorid das Isoxazol Y vom Schmelzp. 127—128° und aus Phenylacetylen-natrium mit Anishydroxamsäure-chlorid (das wir nach der von H. Rheinboldt[2]) kürzlich angegebenen eleganten Methode, aber in einer bei 89—90° statt bei 120° schmelzenden, vielleicht stereoisomeren Form bekamen) in glatter Reaktion das Isoxazol X vom Schmelzp. 121° erhalten können.

Die neue Isoxazol-synthese *muß* sich aber so vollziehen, daß in erster Phase die *Oxime der Acetylenketone* entstehen:

$$CH_3O.C_6H_4.\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}.Cl + Na.C\vdots C.C_6H_5 \longrightarrow$$

$$NaCl + CH_3O.C_6H_4.\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}.C\vdots C.C_6H_5$$

und ein Blick auf das Schema auf S. 131 zeigt, daß unsere, aus den Versuchen an den Enol-äthern abgeleiteten An-

[1]) Mit L. Frieling. [2]) A. 451, 167 (1926).

Digitized by Google

nahmen über den Reaktionsmechanismus durch die letzten Versuche vollkommen bestätigt werden: X bekommt die Formel (I) und Y die Formel (II).

Wir möchten schließlich noch darauf hinweisen, daß unsere Isoxazolsynthese sich zu einer konstitutiv eindeutigen Pyrazolsynthese abwandeln läßt, indem man z. B. anstatt der Hydroxamsäure-chloride die gechlorten Aldehydphenylhydrazone vom Typus $R.CCl(:N.NHC_6H_5)$, also gewissermaßen die *Phenylhydrazone* der *Säurechloride*, von denen allerdings bislang nur wenige Vertreter bekannt sind, mit Natriumacetyliden umsetzt.

Die Justus Liebig-Gesellschaft zur Förderung des Chemischen Unterrichts hat es dem einen von uns ermöglicht, den letzten Teil dieser Arbeit experimentell durchzuführen, wofür wir unseren herzlichsten Dank aussprechen möchten.

Beschreibung der Versuche.

1. Keto-enoläther und Hydroxylamin.

Reaktion des β-Methoxy-p-methoxy-chalkons,
$CH_3O.C_6H_4.C(OCH_3):CH.CO.C_6H_5$.

a) Mit salzsaurem Hydroxylamin. Eine Lösung von 3 g A-Methyläther in Methylalkohol wurde mit 0,8 g salzsaurem Hydroxylamin 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden schillernde Krystalle des 3-Anisyl-5-phenylisoxazols erhalten. Schmelzp. 120°.

b) In essigsaurer Lösung. Zu einer Lösung von 2 g A-Methyläther in Methylalkohol wurde eine methylalkoholische Lösung von 0,6 g salzsaurem Hydroxylamin und 0,71 g wasserfreiem Natriumacetat gegeben und 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen entstanden Blättchen des 3-Anisyl-5-phenylisoxazols. Schmelzp. 120—121°.

c) In alkalischer Lösung. Zu einer Lösung von 1 g A-Äther in Methylalkohol wurde eine Lösung von 0,3 g salzsaurem Hydroxylamin und 3,7 ccm 1 n-Natronlauge gegeben und 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen entstanden farblose Blättchen des 3-Anisyl-5-phenylisoxazols. Schmelzp. 120°.

Digitized by Google

d) In neutraler Lösung bei Zimmertemperatur. 2 g A-Methyläther wurden zu einer neutral reagierenden methylalkoholischen Lösung von 0,6 g salzsaurem Hydroxylamin und 7,2 ccm 1 n-Natronlauge gegeben. Nach fünftägigem Stehen bei Zimmertemperatur erschien das 3-Anisyl-5-phenylisoxazol in Gestalt 2—3 cm langer Nadeln. Schmelzp. 120°. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol schied sich das Produkt in der gewöhnlichen Form farbloser, schillernder Blättchen ab.

Reaktion des β-Methoxy-p'-methoxy-chalkons,
$CH_3O.C_6H_4.CO.CH:C(OCH_3).C_6H_5$.

a) Mit salzsaurem Hydroxylamin. Nach einstündigem Kochen von 1 g B-Methyläther mit 0,3 g salzsaurem Hydroxylamin in methylalkoholischer Lösung wurden Blättchen des 3-Anisyl-5-phenylisoxazols gewonnen. Schmelzp. 120°.

b) In essigsaurer Lösung. 1. Zu einer methylalkoholischen Lösung von 2 g B-Methyläther wurde eine Lösung von 0,6 g salzsaurem Hydroxylamin und 0,71 g wasserfreiem Natriumacetat in Methylalkohol gegeben. Nach einstündigem Kochen entstanden beim Abkühlen farblose Nadeln des 5-Anisyl-3-phenylisoxazols. Schmelzp. 128°.

2. 1 g B-Methyläther wurde 8 Stunden in einer Lösung von 25 ccm Methylalkohol und 2 ccm Eisessig gekocht, dazu eine Lösung von 0,3 g salzsaurem Hydroxylamin und 3,7 ccm 1 n-Natronlauge in Methylalkohol gegeben und noch 2 Stunden erhitzt. Nach dem Abkühlen schied sich das 3-Anisyl-5-phenylisoxazol in Form schillernder Blättchen vom Schmelzp. 120° aus.

c) In alkalischer Lösung. Eine Lösung von 0,1 g Natrium in Methylalkohol wurde mit 0,3 g salzsaurem Hydroxylamin versetzt, zu einer Lösung von 1 g B-Methyläther in Methylalkohol zugefügt und 1 Stunde gekocht. Beim Abkühlen entstanden farblose Nadeln des 5-Anisyl-3-phenylisoxazols. Schmelzp. 127—128°.

β-Oxy-p'-methoxy-chalkon-isoxim,
$CH_3O.C_6H_4.C(NHOH):CH.CO.C_6H_5$.

Eine Lösung von 5 g krystallisiertem Natriumacetat und 3 g salzsaurem Hydroxylamin wurde durch Zusatz wäßriger Natronlauge gegen Lackmus vollkommen neutralisiert und zu einer siedenden Lösung von 10,7 g A-Äther in 50 ccm Methylalkohol portionsweise im Verlauf von 10 Minuten zugegeben. Nach einstündigem Kochen wurden

Digitized by Google

etwa 30 ccm Methylalkohol abdestilliert. Beim Abkühlen schieden sich farblose, derbe Krystalle aus. Aus Äther umkrystallisiert. Schmelzp. 134°. Ausbeute 4,2 g.

Aus der Mutterlauge konnte beim Einengen noch eine geringe Menge dieses Stoffes gewonnen werden; daneben entstand ein Öl, das nicht zum Krystallisieren zu bringen war und nicht weiter untersucht werden konnte.

0,1343 g, 0,1656 g Subst.: 0,3524 g, 0,4344 g CO_2, 0,0697 g, 0,0850 g H_2O. — 4,350 mg, 4,156 mg Subst.: 0,198 ccm, 0,190 ccm N (21°, 758 mm).

$C_{16}H_{15}O_3N$	Ber.	C 71,35	H 5,61	N 5,20
	Gef.	„ 71,56, 71,56	„ 5,76, 5,70	„ 5,16, 5,19.

Der Stoff krystallisiert in farblosen derben Prismen, ist löslich in Alkohol, Methylalkohol, Benzol und Äther, unlöslich in Natronlauge. Gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Rotfärbung, dagegen scheidet sich bald 3-Anisyl-5-phenylisoxazol (Schmelzp. 120°) aus.

Wird das Produkt aus der methylalkoholischen Lösung durch Wasser ausgefällt, so geht der Niederschlag durch Zusatz von Natronlauge wieder in Lösung. Salzsäure fällt aus dieser Lösung das 3-Anisyl-5-phenylisoxazol aus. (Schmelzp. 118—120°.)

Die methylalkoholische Lösung scheidet auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Salzsäure oder Essigsäure sofort farblose, schillernde Blättchen des 3-Anisyl-5-phenylisoxazols aus. Dieses entsteht auch bei einhalbstündigem Erwärmen der methylalkoholischen Lösung mit einigen Tropfen Natronlauge.

Mitunter ging das Produkt bereits beim Stehen an der Laboratoriumsluft in dieses Isoxazol über. In den gleichen Stoff verwandelte sich ein bei 134° schmelzendes Rohprodukt des Oxims, als es eine Nacht im Exsiccator gestanden hatte. Ein daneben befindliches reines Produkt war nach 2 Tagen noch unverändert. Bei einer abgewogenen Menge des durch Umkrystallisation gereinigten Stoffes konnte nach zweistündigem Erhitzen im Trockenschrank auf 100° keine Gewichtsabnahme festgestellt werden, der Schmelzpunkt war unverändert.

Quantitative H_2O-Abspaltung. 0,1546 g, 0,1103 g Subst. wurden mit Methylalkohol befeuchtet und bis zur Gewichtskonstanz (8 Tage) in einem Exsiccator belassen, dessen Luft durch Zugabe eines Tropfens konz. Salzsäure zur Schwefelsäurefüllung säurehaltig gemacht wurde.

Digitized by Google

Abnahme für H_2O: Ber. 0,0103 g, 0,0074 g
Gef. 0,0103 g, 0,0074 g.

β-Oxy-p-methoxy-chalkon-isoxim,
$C_6H_5.C(NHOH):CH.CO.C_6H_4.OCH_3$.

Zu einer siedenden Lösung von 5,4 g B-Äther in 30 ccm Methylalkohol wurde eine Lösung von 1,5 g salzsaurem Hydroxylamin und 2,5 g krystallisiertem Natriumacetat in 20 ccm Methylalkohol gegeben, die durch tropfenweisen Zusatz von Natronlauge völlig neutral reagierte. Nach einstündigem Kochen wurde abgekühlt, von ausgeschiedenem Natriumchlorid abfiltriert und auf die Hälfte eingedampft. Beim Abkühlen schieden sich rötliche Krystalle ab, die mehrmals aus Äther umkrystallisiert wurden. Ausbeute 2,5 g.

0,1297 g, 0,1719 g Subst.: 0,3398 g, 0,4487 g CO_2, 0,0678 g, 0,0854 g H_2O. — 3,755 mg Subst.: 0,170 ccm N (21°, 758 mm).

$C_{16}H_{15}O_3N$	Ber. C 71,35	H 5,61	N 5,20
	Gef. „ 71,45, 71,20	„ 5,81, 5,53	„ 5,15.

Farblose Nädelchen vom Schmelzp. 155—157°. Löslich in Alkohol, Methylalkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther. In Natronlauge ist der Stoff nur löslich, wenn er aus der methylalkoholischen Lösung mit Wasser ausgefällt wird und dann sofort Lauge zugegeben wird. Aus dieser Lösung fällt nach dem Ansäuern des 5-Anisyl-3-phenylisoxazol (Schmelzp. 127—128°) aus.

Dieses Isoxazol entsteht sofort auf Zusatz eines Tropfens Salzsäure zur alkoholischen Lösung, desgleichen aus der Mutterlauge nach dem Einengen.

Die quantitative H_2O-Abspaltung wurde in der gleichen Weise wie beim isomeren Produkt durchgeführt; am fünften Tage war Gewichtskonstanz erreicht.

0,1184 g, 0,1705 g Subst.

Abnahme für HH_2O: Ber. 0,0079 g, 0,0114 g
Gef. 0,0079 g, 0,0114 g.

α-Brom-p-methoxychalkon und Hydroxylamin,
$CH_3O.C_6H_4.CH:CBr.CO.C_6H_5$.

Zu einer Lösung von 1 g α-Brom-p-methoxychalkon und 0,5 g salzsaurem Hydroxylamin in 25 ccm Methylalkohol

Digitized by Google

wurden 8 ccm 2 n-Natronlauge gegeben und 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen schieden sich farblose Nadeln des 5-Anisyl-3-phenylisoxazols aus. Schmelzpunkt 127—128°.

In saurer und neutraler Lösung konnte nur das Ausgangsprodukt wiedergewonnen werden.

α-Brom-p'-methoxychalkon $CH_3O.C_6H_4.CO.CBr:CH.C_6H_5$ *und Hydroxylamin.*

1 g α-Brom-p'-methoxychalkon wurde mit 0,5 g salzsaurem Hydroxylamin und 0,6 g Natriumhydroxyd in 20 ccm Methylalkohol 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen entstanden farblose Blättchen des 3-Anisyl-5-phenylisoxazols. Schmelzp. 120—121°.

p'-Methoxychalkon-dibromid und Hydroxylamin.

12 g Dibromid und 4 g salzsaures Hydroxylamin wurden mit 150 ccm Methylalkohol zum Sieden erhitzt. Dann wurden allmählich 20 ccm 50-proc. Kalilauge zu der Lösung gegeben und 10 Minuten gekocht. Nach dem Abkühlen entstanden farblose Blättchen des 3-Anisyl-5-phenylisoxazols. Schmelzp. 120—121°.

α-Brom-β-methoxy-p-methoxy-dihydrochalkon $CH_3O.C_6H_4.CH(OCH_3).CHBr.CO.C_6H_5$, *und Hydroxylamin.*

12 g durch mehrfache Umkrystallisation aus Methylalkohol gereinigtes Material (Schmelzp. 101—102°) wurden mit 3,5 g salzsaurem Hydroxylamin und 5 g Kaliumhydroxyd in 100 ccm Methylalkohol $^1/_2$ Stunde zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen entstand das 5-Anisyl-3-phenylisoxazol in Form farbloser Nadeln. Nach Umkrystallisation aus Methylalkohol Schmelzp. 128—129°. Ausbeute 5,5 g. Aus der Mutterlauge wurde ein braunes Öl erhalten, das nicht weiter untersucht wurde.

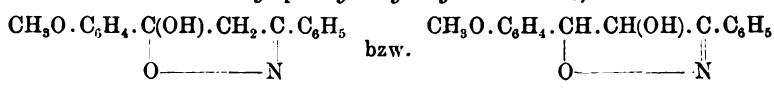
2. 3 g des gleichen Materials wurde $^1/_4$ Stunde mit 0,4 g Natriumhydroxyd in 40 ccm Methylalkohol zum Sieden erhitzt. Zu der dunkelbraunen Lösung wurden nun 0,7 g feingepulvertes salzsaures Hydroxyl-

Digitized by Google

amin zugegeben und eine weitere Stunde erhitzt. Die Lösung färbte sich dabei hellgelb. Beim Erkalten entstanden farblose Nadeln des 5-Anisyl-3-phenylisoxazols. Schmelzp. 127—128°.

3. Dieser Versuch wurde in gleicher Weise wiederholt, nur wurden außer dem salzsauren Hydroxylamin noch weitere 0,6 g Natriumhydroxyd in einigen Kubikzentimetern Wasser zugegeben. Die braune Farbe der Lösung blieb erhalten; es entstand das gleiche Isoxazol Schmelzp. 127—128°.

Anisyl-phenyl-oxydihydroisoxazol,



7 g *rohes* α-Brom-β-methoxy-p-methoxychalkon (99—100°) wurden mit 2 g salzsaurem Hydroxylamin und 5 g Natriumhydroxyd 20 Minuten in methylalkoholischer Lösung gekocht. Beim Abkühlen schieden sich Krystalle aus. Diese begannen bei 123° zu sintern, bei 126—128° zu schmelzen. Nach Umkrystallisation aus Methylalkohol Schmelzpunkt 127—128°. Bei Behandlung mit wenig kaltem Benzol ging der größte Teil in Lösung. Der Rückstand schmolz bei 184°. Aus der benzolischen Lösung wurde nach dem Eindampfen 5-Anisyl-3-phenylisoxazol (128—129°) erhalten.

2. 30 g aus den Mutterlaugen der p-Methoxychalkondibromidkrystallisation in der üblichen Weise gewonnenes, zum Teil ölig ausgeschiedenes α-Brom-β-methoxy-p-methoxy-dihydrochalkon wurde mit 8 g salzsaurem Hydroxylamin und 15 g Natriumhydroxyd in methylalkoholischer Lösung $^1/_2$ Stunde erhitzt. Aus den nach dem Abkühlen erhaltenen Nadeln (Schmelzp. 127—128°) ließ sich durch Behandlung mit Benzol das Produkt vom Schmelzp. 184° nicht gewinnen.

Beim Eindampfen der Mutterlauge entstand ein braunes Öl, das nach einigen Tagen teilweise erstarrte. Durch Behandlung mit Methylalkohol konnte daraus eine geringe Menge farbloser Nadeln erhalten werden (Schmelzp. 84—87°), deren Menge zur Untersuchung zu gering war. Beim Einengen der methylalkoholischen Lösung wurden Krystalle erhalten, die bei 123° zu sintern begannen und von 126° bis 155° allmählich schmolzen. Durch fraktionierte Krystallisation aus Methylalkohol wurde eine Fraktion vom Schmelzp. 127—128° (5-Anisyl-3-phenylisoxazol) erhalten, ferner eine solche, die bei 165—172° schmolz. Aus dieser löste sich beim Übergießen mit Benzol 1 Teil heraus, der Rückstand schmolz bei 184—185°. Aus der benzolischen Lösung konnte noch mehr dieses Stoffes erhalten werden, beim Eindampfen zur Trockne aber Krystalle vom Schmelzp. 128°. Das Produkt vom Schmelzp. 184—185° veränderte durch Umkrystallisation aus Benzol seinen Schmelzpunkt nicht. Es ist löslich in Äther und Methylalkohol, schwer in Benzol.

Digitized by Google

0,1419 g, 0,1845 g Subst.: 0,3711 g, 0,4836 g CO_2, 0,0729 g, 0,0949 g H_2O. — 4,080 mg Subst.: 0,185 ccm N (19°, 758 mm).

$C_{16}H_{15}O_3N$	Ber.	C 71,35	H 5,61	N 5,20
	Gef.	„ 71,32, 71,49	„ 5,71. 5,71	„ 5,17.

0,6 g des Oxydihydroisoxazols wurden $^1/_2$ Stunde in 20 ccm Eisessig mit 2 ccm konz. Schwefelsäure zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Abkühlen mit Wasser ausgefällt. Aus Methylalkohol krystallisiert farblose Nadeln vom Schmelzp. 127—128°. Diese zeigten mit 5-Anisyl-3-phenylisoxazol gemischt keine Schmelzpunktsveränderung.

B. Tolyl-phenylisoxazole.

3-Tolyl-5-phenylisoxazol (XVI).

1 g T-Äther[1]) in methylalkoholischer Lösung wurde mit 0,28 g salzsaurem Hydroxylamin und Natriumhydroxyd (5 Proc. Überschuß) versetzt und 1 Stunde gekocht. Beim Abkühlen schieden sich farblose Krystalle ab. Aus Methylalkohol krystallisiert Schmelzp. 125—126°. Ausbeute 0,7 g.

0,1130 g, 0,1419 g Subst.: 0,3376 g, 0,4240 g CO_2, 0,0562 g, 0,0724 g H_2O. — 0,1082 g Subst.: 5,9 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{16}H_{13}ON$	Ber.	C 81,67	H 5,57	N 5,96
	Gef.	„ 81,48, 81,49	„ 5,57, 5,71	„ 6,14.

5-Tolyl-3-phenylisoxazol (XVII).

Eine methylalkoholische Lösung von 2 g B-Äther[1]) wurde mit 0,56 g salzsaurem Hydroxylamin und Natriumhydroxyd (5 Proc. Überschuß) versetzt und 1 Stunde gekocht. Beim Abkühlen schieden sich farblose Krystalle ab. Aus Methylalkohol krystallisiert Schmelzp. 136—137°. Ausbeute 1,5 g.

0,1100 g, 0,0962 g Subst.: 0,3286 g, 0,2874 g CO_2, 0,0570 g, 0,0488 g H_2O. — 3,228 mg Subst.: 0,176 ccm N (21°, 744).

$C_{16}H_{13}ON$	Ber.	C 81,67	H 5,57	N 5,96
	Gef.	„ 81,47, 81,48	„ 5,80, 5,68	„ 6,2.

[1]) Vgl. die vorangehende Mitteilung.

Digitized by Google

II. Acetylenketone und Hydroxylamin.

Anisylbenzoyl-acetylen, $CH_3O.C_6H_4.C{:}C.CO.C_6H_5$.

Wurde nach W. Manchot[1]) dargestellt, aber durch Destillation im Hochvakuum gereinigt, wodurch die Ausbeute erheblich gesteigert wurde. (3,5 g aus 6 g p-Methoxyphenylacetylen.) Siedep. 185°. Schmelzpunkt 81°.

Anisoyl-phenylacetylen[2]) $CH_3O.C_6H_4.CO.C{:}C.C_6H_5$.

1,65 g drahtförmiges Natrium wurde zu einer Lösung von 7,2 g Phenylacetylen in 150 ccm absolutem Äther gegeben. Als die Wasserstoffentwicklung nachließ, wurde noch 2 Stunden bis zur Lösung des Natriums erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch in eine Eiskochsalzmischung gebracht und eine Lösung von 12 g Anisoylchlorid in 20 ccm absolutem Äther zugefügt. Da im Verlauf einer Stunde keine Reaktion beobachtet werden konnte, wurde das Gefäß in Eiswasser gesetzt, wodurch Braunfärbung der Lösung eintrat. Nach einer Stunde wurde der Äther mittels trockner Luft vertrieben. Die zurückbleibende harzige Masse wurde mit einem Gemisch gleicher Teile Petroläther und Benzol behandelt, die braune Lösung abfiltriert und auf etwa 10 ccm eingeengt. Nach dem Abkühlen schieden sich gelbe Krystalle aus, die aus einem Gemisch von Äther und Petroläther umkrystallisiert wurden. Fast farblose Nadeln. Schmelzp. 90—91°. Ausbeute 0,9 g.

Anisyl-benzoylacetylen und Hydroxylamin.

a) Mit salzsaurem Hydroxylamin. Eine methylalkoholische Lösung von 0,5 g Anisylbenzoylacetylen wurde mit 0,3 g salzsaurem Hydroxylamin 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen schieden sich farblose Nadeln des 5-Anisyl-3-phenylisoxazols aus, Schmelzp. 127—128°.

b) In essigsaurer Lösung. Zu einer Lösung von 0,5 g Anisyl-benzoylacetylen in 15 ccm Methylalkohol wurde eine

---

[1]) A. **387**, 285 (1912).

[2]) F. Stockhausen u. L. Gattermann, Chem. Ber. **25**, 3538 (1892). Angegebener Schmelzp. 100°. — H. Staudinger u. N. Kon, A. **384**, 126 (1911). Angegebener Schmelzp. 91°.

Digitized by Google

Lösung von 0,4 g salzsaurem Hydroxylamin und 0,5 g wasserfreiem Natriumacetat in 15 ccm Methylalkohol zugefügt. Nach einstündigem Erhitzen wurde 1 Teil des Methylalkohols abdestilliert. Beim Abkühlen schieden sich farblose, schillernde Blättchen des 3-Anisyl-5-phenylisoxazols aus. Schmelzp. 120—121°.

c) In sodaalkalischer Lösung. Dieser Versuch wurde in gleicher Weise wie b) ausgeführt, nur wurde das Natriumacetat durch 0,9 g Soda ersetzt. Es entstand 3-Anisyl-5-phenylisoxazol. Schmelzp. 120°.

Anisoyl-phenylacetylen und Hydroxylamin.

a) Mit salzsaurem Hydroxylamin. Eine methylalkoholische Lösung von 0,2 g Anisoyl-phenylacetylen und 0,2 g salzsaurem Hydroxylamin wurde 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten schieden sich farblose, schillernde Blättchen des 3-Anisyl-5-phenylisoxazols aus. Schmelzpunkt 120°.

b) In essigsaurer Lösung. Zu einer Lösung von 0,3 g Anisoyl-phenylacetylen in 15 ccm Methylalkohol wurde eine Lösung von 0,3 g salzsaurem Hydroxylamin und 0,3 g wasserfreiem Natriumacetat in Methylalkohol gegeben. Nach einstündigem Erhitzen wurde 1 Teil des Methylalkohols abdestilliert. Beim Abkühlen entstanden Krystalle des 5-Anisyl-3-phenylisoxazols. Schmelzp. 127—128°.

c) In sodaalkalischer Lösung. Dieser Versuch wurde wie b) durchgeführt. Statt des Natriumacetats wurden 0,63 g Soda zugefügt. Es entstand das 5-Anisyl-3-phenylisoxazol. Schmelzp. 127—128°.

III. Hydroxamsäurechloride und Natriumacetylide.

p-Methoxy-benzhydroxamsäure-chlorid, $CH_3O.C_6H_4.C(NOH)Cl$.

Nach der Vorschrift von H. Rheinboldt[1]) aus frisch im Vakuum destilliertem Anisaldoxim (Siedep.$_{11}$ 159—160°) und überschüssigem Nitrosylchlorid, letzteres in absolutem Äther gelöst, dargestellt. Das nach dem Absaugen des Äthers verbleibende braune Öl erstarrte

[1]) A. **451**, 167 (1926).

Digitized by Google

nach einer Viertelstunde. Nach mehrmaliger Umkrystallisation aus Tetrachlorkohlenstoff farblose Krystalle, Schmelzp. 89—90°. (Angegeben 120).

0,2551 g Subst.; 0,1986 g AgCl.

$C_9H_8O_2NCl$ Ber. Cl 19,14 Gef. Cl 19,26.

Gibt in wäßrig-alkoholischer Lösung auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid Rotviolettfärbung, mit Silbernitrat sofort Halogensilberabscheidung.

p-Methoxy-benzhydroxamsäure-chlorid und Natrium-phenylacetylen.

In 20 ccm absoluten Äther wurden 0,1 g Natriumdraht eingewogen und dazu 0,4 g frisch destilliertes Phenylacetylen gegeben (10 Proc. Unterschuß). Nach anderthalbstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde das mißfarbige Gemisch zu einer Lösung von 0,9 g p-Methoxybenzhydroxamsäurechlorid in 30 ccm absolutem Äther gegossen. Sofort Farbaufhellung und Kochsalzabscheidung. Von der filtrierten Lösung wurde der Äther verdampft. Das zurückbleibende mit Krystallen durchsetzte Öl erstarrte, auf Ton abgepreßt, sehr bald. Aus Methylalkohol umkrystallisiert farblose, schillernde Blättchen. Schmelzpunkt 119—120°. Durch Mischprobe als 3-Anisyl-5-phenylisoxazol identifiziert. Ausbeute 0,7 g.

Benzhydroxamsäure-chlorid[1]) *und Natrium-anisylacetylen.* Zu 0,1 g Natriumdraht in 20 ccm absolutem Äther wurden 0,55 g frisch destilliertes Anisylacetylen (10 Proc. Unterschuß) gefügt und die nach $^1/_2$ Stunden mißfarbig gewordene Mischung zu einer Lösung von 0,7 g Benzhydroxamsäurechlorid in 30 ccm absolutem Äther gegeben. Nach 2 Minuten wurde abfiltriert, der Äther abgedampft und der teilweise feste Rückstand durch Befeuchten mit Methylalkohol zum völligen Erstarren gebracht. Aus Methylalkohol krystallisiert farblose Nadeln, Schmelzp. 127—128°. Ausbeute 0,5 g. Gibt mit 5-Anisyl-3-phenylisoxazol gemischt keine Schmelzpunktsdepression.

[1]) A. Werner u. H. Buss, Ber. 27, 2193 (1894).

Digitized by Google

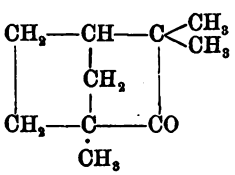
Über die Struktur des Methyl-isoborneols aus α-Methyl-camphen, sowie des β-Methyl-camphenilons und ihrer Derivate;

von *S. Namétkin* und *Lydia Brüssoff.*

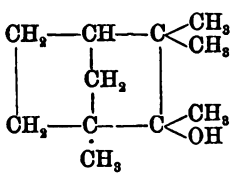
[Aus dem Chem. Laboratorium der 2. Universität Moskau.]

(Eingelaufen am 21. Oktober 1927.)

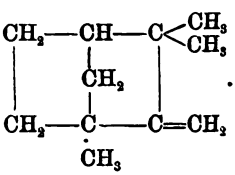
Vor etwa 10 Jahren zeigte einer von uns in Gemeinschaft mit Frl. A. Chuchrikoff[1]), daß der ungesättigte Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{18}$, der zuerst von N. Zelinsky und J. Zelikoff (1901) durch Wasserabspaltung aus dem tertiären Methyl-fenchylalkohol (II) dargestellt und von ihnen Methyl-fenchen genannt wurde, ein typisches Homologen des Camphens, das α-Methyl-camphen darstellt, das völlig mit der Semmlerschen Fenchonformel übereinstimmt. Wie wir damals zeigten, gibt dieser Kohlenwasserstoff bei Einwirkung von Permanganat wieder Fenchon (I), ähnlich wie bei gleichen Bedingungen aus dem Camphen das Camphenilon erhalten wird; bei der Hydratation des Methyl-camphens gelang es uns, ein neues Homologen des Isoborneols, den *Methyl-isoborneol* zu erhalten, durch dessen Oxydation mittels Salpetersäure wurde ein neues Homologen des Camphers, der Methyl-campher, und weiter die Methyl-campher-säure erhalten. Alle diese Umwandlungen bestimmten völlig die Struktur des gegebenen Camphen-homologen: offenbar haben wir das α-Methyl-camphen (III) vor uns.



I



II



III

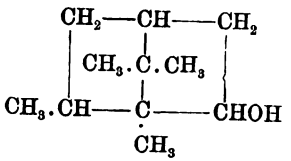
[1]) Ж. 50, 254 (1918).

Digitized by Google

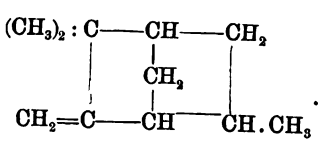
Bald nachher, beinahe gleichzeitig mit Ruzicka[1]) zeigte einer von uns, gemeinsam mit Frl. M. Schlesinger[2]), daß dasselbe Methyl-camphen auch aus dem tertiären Methyl-bornylalkohol durch Wasserabspaltung erhalten wird.

Bei der Untersuchung der Struktur des von uns aus α-Methyl-camphen erhaltenen neuen Methyl-isoborneols, sowie des Mechanismus seiner Bildung war es natürlich, zum einfacheren Fall, dem Mechanismus der Isoborneolbildung aus Camphen, zu greifen. Indem wir für unseren Fall das klassische Schema von G. Wagner anwandten, kamen wir zum Schluß, daß der neue Alkohol das 6-Methyl-isoborneol (IV) darstellt, wodurch die Struktur anderer aus ihm erhaltenen Verbindungen der Camphergruppe, wie Methyl-campher, Methyl-borneol, Methyl-camphersäure usw. völlig bestimmt wurde.

IV



V



Zu völlig demselben Schluß über die Struktur der von uns erhaltenen Homologen der Camphergruppe, die er auf analoge Weise, unabhängig von unserer Arbeit aus Methyl-camphen erhielt, kam J. Bredt[3]) beinahe gleichzeitig mit uns.

Weitere Untersuchungen über diese neue Verbindungsreihe der Camphergruppe wurden von uns von 1919 ab ununterbrochen ausgeführt.[4])

Zuerst einmal wurde festgestellt, daß bei der Wasserabspaltung aus unserem Methyl-isoborneol gleichzeitig mit α-Methyl-camphen (Schmelzp. 42—43°) ein neuer Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{11}H_{18}$ entsteht, der einen viel höheren Schmelzpunkt (um 100°) besitzt. Im gegebenen Fall das Wagnersche Schema anwendend, kamen

[1]) Helv. 1, 110 (1918); C. 359 (1919). [2]) Ж. 51, 144 (1919).
[3]) J. pr. 98, 96 (1918).
[4]) S. Nametkin, Ж. 51, 139 (1919); A. 432, 207 (1923); S. Nametkin u. L. Brüssoff, B. 57, 1258 (1924); S. Nametkin u. L. Brüssoff, Ж. 55, 525 (1924); 57, 80 (1925).

Digitized by Google

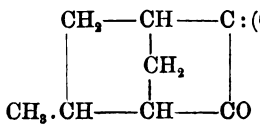
wir zum Schluß, daß theoretisch bei der Wasserabspaltung aus 6-Methyl-isoborneol (IV) auch gleichzeitig die Bildung des β-Methyl-camphens (V) möglich ist.

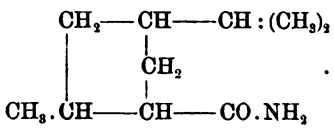
Zugunsten einer solchen Struktur werden von uns folgende, und wie es uns damals schien völlig erschöpfende experimentelle Tatsachen angeführt:

1. Durch Hydratation nach Bertram und Wahlbaum[1]) wurde der neue Kohlenwasserstoff beinahe quantitativ in das gleiche Methyl-isoborneol verwandelt, das als Ausgangsprodukt diente. Wir haben hier dieselben Beziehungen wie zwischen Isoborneol und Camphen.

2. Bei der Einwirkung von gasförmiger salpetriger Säure auf den Kohlenwasserstoff erhalten wir ein Produkt, das beim Kochen mit Kalilauge ein neues gesättigtes Keton von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$ gab. Diese Umwandlung ist anscheinend völlig analog dem Übergang des Camphens zu Camphenilon, so daß dementsprechend das neue von uns erhaltene Isomere des Camphers und Fenchons die Struktur des *β-Methyl-camphenilons* (VI) besitzen muß.

3. Eine solche Struktur des neuen Campher- und Fenchon-Isomeren stand in vollem Einklange mit seiner Beständigkeit gegenüber Salpetersäure, besonders aber mit seiner Fähigkeit, mit Natriumamid zu reagieren. Ähnlich wie Camphenilon und Fenchon spaltete sich β-Methyl-camphenilon unter der Einwirkung von Natriumamid unter Bildung des *Amids der Methyl-camphenilolsäure* (VII)

VI 

VII 

Unsere weiteren Untersuchungen des β-Methyl-camphenilons waren in der Richtung geführt, eine vollkommene Methodik seiner Darstellung auszuarbeiten, und seine nächsten Abkömmlinge zu untersuchen, gleichzeitig auch die Richtigkeit des oben angeführten Bildungsschemas von β-Methyl-camphen und β-Methyl-camphenilon zu prüfen. In

[1]) J. pr. 49, 1 (1894).

Digitized by Google

diesem Sinn wandten wir drei voneinander unabhängige Methoden an, und mußten, nach gewissenhafter Prüfung der erhaltenen Resultate, feststellen, daß alle von uns und zum Teil von J. Bredt angeführten Übergangschemata von α-Methyl-camphen zu Methyl-isoborneol, und weiter zu β-Methyl-camphen und β-Methyl-camphenilon unrichtig sind und eine Korrektur erfordern. Die drei experimentellen Methoden, die uns zum oben angegebenen Schluß führten, waren die folgenden:

1. Untersuchung der Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf β-Methyl-camphenilan.

2. Untersuchung des tricyclischen Kohlenwasserstoffs, der β-Methyl-camphenilon entspricht.

3. Untersuchung der Methyl-camphenilolsäure aus β-Methyl-camphenilon.

1. Einwirkung von Salpetersäure auf β-Methyl-camphenilan.

Der gesättigte Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, der von uns durch katalytische Zersetzung des β-Methyl-camphenilon-hydrazons nach Kishner-Wolff erhalten, und bereits von uns kurz beschrieben wurde, wurde der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure in zugeschmolzenem Rohr, nach M. Konowaloff, unterworfen. Wenn β-Methyl-camphenilon wirklich die Struktur besäße, die wir ihm früher zuschrieben, so waren die folgenden Hauptprodukte seiner Reaktion mit verdünnter Salpetersäure zu erwarten — analog den zahlreichen früher von uns untersuchten Beispielen:

1. Die tertiäre Nitroverbindung $C_{10}H_{17}NO_2$, da der Kohlenwasserstoff einen typischen tertiären Wasserstoff besitzt.

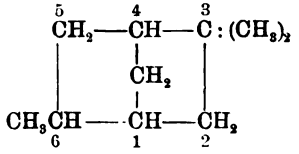
2. Die zweibasische Säure $C_7H_{12}(CO_2H)_2$, da, analog wie beim Isobornilan[1]), bei der Oxydation von β-Methyl-camphenilan gemäß VIII mittels Salpetersäure, eins der Methylradikale abgesprengt werden muß. Die dabei ent-

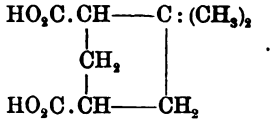
[1]) S. Nametkin u. L. Abakumowsky, A. Seliwanoff, Ж. **47**, 1603 (1915); **57**, 65 (1925); A. **440**, 60 (1924).

Digitized by Google

stehende zweibasische Säure mußte mit *Apofenchocampher-säure* (IX), die schon lange von S. Nametkin und Frl A. Chuchrikoff[1]), bei der Oxydation von Camphenilan mittels Salpetersäure erhalten wurde, übereinstimmen.

Dadurch wird die Frage der Struktur des β-Methyl-camphenilans, und in gewisser Hinsicht die des bicyclischen Ketons, aus dem der Kohlenwasserstoff erhalten wurde, in ein neues Licht gerückt:

VIII 

IX 

Entgegen unseren Erwartungen entstand bei der Nitrierung von β-Methyl-camphenilan keine tertiäre Nitroverbindung; das ganze Nitrierungsprodukt erwies sich als sekundär. Aus der Säureschicht wurde eine zweibasische Säure, jedoch nicht $C_7H_{12}(CO_2H)_2$, sondern $C_8H_{14}(CO_2H)_2$ abgeschieden. Diese Resultate zeigen, daß β-Methyl-camphenilan keinen typischen tertiären Wasserstoff besitzt[2]), und daß infolgedessen seine oben geführte Formel (VIII) unrichtig ist.

2. Untersuchung des tricyclischen Kohlenwasserstoffs aus β-Methyl-camphenilon.

Um aus β-Methyl-camphenilon den entsprechenden tricyclischen Kohlenwasserstoff zu erhalten, benutzten wir die vorzügliche Methode von H. Meerwein[3]), nämlich die Oxydation des Hydrazons des bicyclischen Ketons (β-Methyl-

[1]) ЖК. 47, 425 (1915); A. 438, 185 (1924).

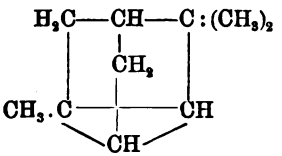
[2]) D. h. der beim Kohlenstoff steht, der mit dem Methyl- oder irgendeinem anderen einwertigen Radikal verbunden ist. Zum Unterschied von solchen Wasserstoffatomen können Wasserstoffe der Gruppe CH (1 und 4, siehe Formel VIII), die an der Bildung beider Ringe teilnehmen, bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure nicht durch die Nitrogruppe ersetzt werden. Vgl. S. Nametkin, ЖК. 47, 406 (1915).

[3]) H. Meerwein u. K. van Emster, B. 53, 1915 (1920).

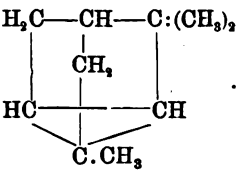
Digitized by Google

camphenilons), mittels frisch abgeschiedenen Quecksilberoxyds. Die vorzügliche Ausbeute von tricyclischem Kohlenwasserstoff und die Einheitlichkeit des Produktes, die wir bei Anwendung dieser Methode auch in anderen Fällen feststellten, dienten uns als Sicherheit, daß wir auch beim β-Methyl-camphenilon einen normalen Reaktionsverlauf haben würden, so daß auf Grund von Formel VI für β-Methyl-camphenilon die Struktur des von ihm abzuleitenden tricyclischen Kohlenwasserstoffs gemäß X wiederzugeben war.

X



XI



X ist aber nichts anderes als die Formel des tricyclischen Kohlenwasserstoffs, der dem Fenchon entspricht, d. h. das sog. *Fenchocyclen* oder *Cyclofenchen* (XI). Wir kommen so zur wichtigen Schlußfolgerung, daß, falls unser β-Methyl-camphenilon wirklich die zugeschriebene Struktur besitzt, der ihm entsprechende tricyclische Kohlenwasserstoff identisch mit Cyclofenchen sein muß.

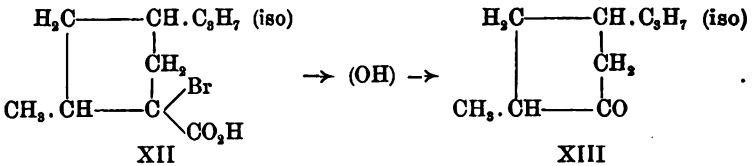
Um die Identität der beiden angeführten tricyclischen Kohlenwasserstoffe zu untersuchen, stellten wir auch das Fenchocyclen durch Oxydation des Fenchohydrazons nach H. Meerwein dar. Es zeigte sich jedoch, daß von einer Gleichheit der zwei auf analoge Weise erhaltenen tricyclischen Kohlenwasserstoffe nicht die Rede sein kann: der eine, aus Fenchon erhaltene, war flüssig, der aus β-Methyl-camphenilon dargestellte war fest, Schmelzp. 119°. Auch hieraus ergibt sich die Notwendigkeit, die von uns bis jetzt gebrauchte Formel des β-Methyl-camphenilons zu ändern.

3. Untersuchung der aus β-Methyl-camphenilon erhaltenen Methylcamphenilolsäure.

Zur Feststellung der Struktur dieser Säure, über deren Amid oben berichtet ist, wandten wir die analoge Methode

Digitized by Google

an, die seiner Zeit von Hintikka[1]) zur Feststellung der Struktur der Camphenilolsäure gebraucht wurde. Von der bromsubstituierten Säure gingen wir über zu der entsprechenden α-Oxysäure, welche wir durch Oxydation mittels Bleisuperoxyd in Gegenwart von Schwefelsäure in das ihr entsprechende Keton der Cyclopentanreihe verwandelten. Nach der bisher benutzten Formel VI war nachstehender Abbau zu erwarten:



XII XIII

1,3,5-Methyl-isopropyl-cyclopentanon (XIII) ist bereits kurz von O. Wallach[2]) beschrieben, so daß die Möglichkeit gegeben war, die Eigenschaften dieser beiden Verbindungen zu vergleichen, und sich von ihrer Identität oder Verschiedenheit zu überzeugen.

Aus der folgenden Zusammenstellung geht hervor, daß die Ketone zweifellos verschieden sind; die Unrichtigkeit der oben angenommenen Struktur der Methyl-camphenilolsäure und daher auch des β-Methyl-camphenilons ist damit bewiesen.

Keton	Siedepunkt	Schmelzp. des Semicarbazons
N. und B.	195—196°	198—199°
O. Wallach	191—192°	150—151°.

4. Die Überprüfung der Strukturfrage des Methyl-isoborneols und seiner nächsten Derivate.

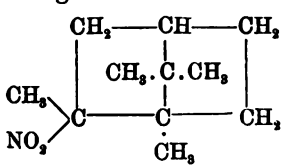
Die Überprüfung der Strukturfrage des β-Methyl-camphenilons führt nicht nur zur Frage über den wahren Bau des β-Methyl-camphens, sondern es taucht auch die Frage auf, ob die früher angenommene Strukturformel des Methyl-isoborneols (IV), das als Ausgangsprodukt zur Darstellung des β-Methyl-camphens dient, richtig ist. Wir traten an dieses Problem experimentell heran und stellten fest,

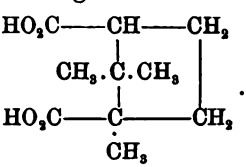
[1]) C. 1914, I, 788. [2]) A. 414, 296 (1918).

Digitized by Google

daß Methyl-isoborneol und die aus ihm erhaltenen Derivate nicht jene Struktur haben können, die ihnen gleichzeitig von J. Bredt und von S. Nametkin und Frl. A. Chuchrikoff zugedacht war. Zwei neue experimentelle Tatsachen sind von uns zum Beweis dieser Ansicht gefunden worden.

Aus unserem Methyl-campher erhielten wir nach der Methode von Kishner-Wolff den entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoff — Methyl-camphan —, und setzten ihn der Einwirkung verdünnter Salpetersäure in zugeschmolzenem Rohr, nach M. Konowaloff aus. Wenn der Methyl-campher die Struktur hätte, die wir ihm entsprechend der früher angenommenen Formel des Methyl-isoborneols (IV) zuschrieben, so sollte analog wie beim Isobornilan[1]) und anderen bicyclischen gesättigten, von uns früher untersuchten Kohlenwasserstoffen, als Hauptreaktionsprodukt, eine tertiäre Nitroverbindung (XIV) entstehen, und als Produkt der Spaltung des bicyclischen Systems an der Stelle, wo sich die Methylgruppe befindet, sollte sich die *Camphersäure* (XV) bilden; eine sekundäre Nitroverbindung kann man nur in geringer Menge erwarten.

XIV 

XV 

In Wirklichkeit ergab sich ein ganz anderes Resultat, nämlich:

a) Bei der Nitrierung unseres Methyl-camphenilans entstand überhaupt keine tertiäre Nitroverbindung.

b) Als einziges stickstoffhaltiges Reaktionsprodukt fand sich die sekundäre Nitroverbindung, von welcher aus, durch Einwirkung von Permanganat in basischer Lösung, der umgekehrte Übergang zum Ausgangsprodukt, dem Methyl-campher erwirkt wurde.

Wir führten weiter die Bromierung der Methyl-campher-

[1]) Ж. **47**, 1590 (1915); A. **440**, 60 (1924); Ж. **57**, 65 (1925).

Digitized by Google

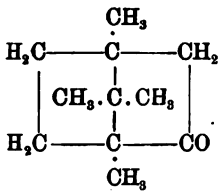
säure durch. Wenn diese Säure die Struktur besäße, die ihr früher J. Bredt und wir zuschrieben, so würde sie ähnlich der Camphersäure, bei Einwirkung von Brom in Gegenwart von rotem Phosphor, das bromsubstituierte Anhydrid der Methyl-camphersäure geben. Es zeigte sich jedoch, daß die Methyl-camphersäure, bei den angegebenen Verhältnissen, gar nicht bromiert wird; als Reaktionsprodukt erhielt man das Anhydrid der ursprünglichen Methyl-camphersäure, was mit vollkommener Klarheit zeigt, daß diese Säure in Gegensatz zur früher angegebenen Formel kein Wasserstoffatom in α-Stellung zum Carboxyl enthält.

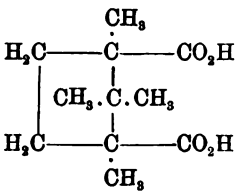
Nicht nur, daß diese zwei neuen, von uns festgestellten Tatsachen die Formeln, die wir und J. Bredt vor etwa 10 Jahren dem Methyl-campher und seinen nächsten Derivaten zuschrieben, verneinen, sie erlauben auch, die wahren Formeln dieser beiden Verbindungen zu bestimmen.

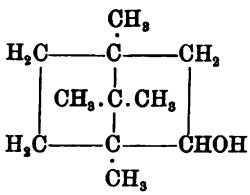
Wir sahen, daß in der Tat weder das Methyl-camphan noch demgemäß der Methyl-campher einen typischen tertiären Wasserstoff besitzen. Anders ausgedrückt, es fehlt die Gruppe $CH_3.CH$ in dieser Verbindung. Andererseits sahen wir, daß die Methyl-camphersäure im Gegensatz zur Camphersäure keinen Wasserstoff in α-Stellung zum Carboxyl enthält, und daß daher der einzige Wasserstoff dieser Art, der in der Camphersäure enthalten ist, in der Methyl-camphersäure irgendwie ersetzt sein muß. Wir kommen zwangsläufig zum Schluß, daß dieser Substituent die vierte Methylgruppe der Methyl-camphersäure ist, da die Lage der drei übrigen durch die Formel des Camphers und seiner nächsten Derivate völlig bestimmt wird. Auf diese Weise schließen wir, daß dem Methyl-campher eine Struktur zuzuschreiben ist, bei der die vierte Methylgruppe im Verhältnis zu den drei anderen eine völlig symmetrische Stellung (β oder 4) einnimmt (XVI). Die Struktur der Methyl-camphersäure (XVII) folgt daraus mit voller Klarheit.

Was endlich das zur Darstellung dieser Derivate der Camphergruppe verwendete Ausgangsprodukt — das Methyl-isoborneol — anbetrifft, so ist klar, daß dieser bicyclische Alkohol nicht 6-Methyl-isoborneol (nach J. Bredt, 2-Methyl-

Digitized by Google


XVI


XVII

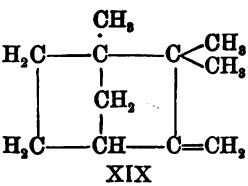

XVIII

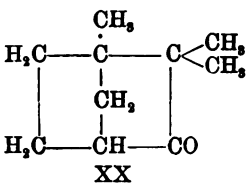
isoborneol), sondern 4 oder *β-Methyl-isoborneol* darstellen muß (XVIII).

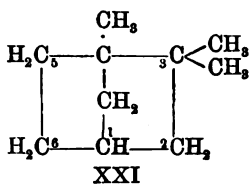
5. Über die wahre Struktur des β-Methyl-camphenilons und seiner Derivate.

In völliger Übereinstimmung mit der neuen Formel des Methyl-isoborneols stehen alle anderen, in der Richtung des β-Methyl-camphens und β-Methyl-camphenilons geführten Umwandlungen dieses Alkohols.

In der Tat, wenn wir für die Dehydratation dieses Alkohols den gewöhnlichen Typus der Pinakolinumlagerung annehmen, gelangen wir zur Formel XIX für β-Methyl-camphen:


XIX


XX


XXI

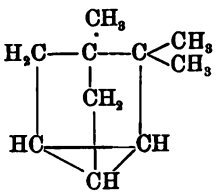
Daraus ergeben sich für β-Methyl-camphenilon, und den ihm entsprechenden bicyclischen gesättigten Kohlenwasserstoff β-Methyl-camphenilan, die Strukturformeln XX und XXI.

Die neue β-Methyl-camphenilonformel (ähnlich der alten) steht in völligem Einklang zu der außerordentlichen Beständigkeit dieses Ketons gegen Oxydationsmitteln wie Salpetersäure, wie mit seinem Verhalten zu Natriumamid. Aber gleichzeitig stimmt sie vorzüglich überein mit dem Verhalten des ihm entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffs gegen verdünnte Salpetersäure. In völliger Übereinstimmung mit dem Versuch sehen wir aus der Formel dieses Kohlenwasserstoffs (XXI), daß als einziges

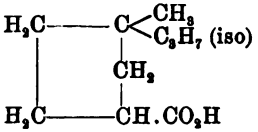
Digitized by Google

Produkt seiner Nitrierung nach M. Konowaloff nur eine sekundäre Nitroverbindung entstehen kann. Der Wasserstoff der $CH_{(1)}$-Gruppe, der an beiden Ringen des Systems beteiligt ist, kann nicht durch die Nitrogruppe unter den nach M. Konowaloff angegebenen Reaktionsbedingungen ersetzt werden, wie von M. Konowaloff selbst und später von den einem von uns an einer Reihe von bicyclischen, gesättigten Kohlenwasserstoffen (Camphan, Camphenilan, Fenchan) gezeigt wurde. Endlich muß das Hauptprodukt der Oxydation von β-Methyl-camphenilan (XXI), die Säure von der Zusammensetzung $C_8H_{14}(CO_2H)_2$ sein, was, wie wir sahen, völlig dem Versuch entspricht. Auf die angegebenen Produkte der Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf β-Methyl-camphenilan werden wir später zurückkommen.

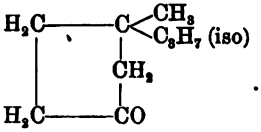
Nicht weniger überzeugende Tatsachen zugunsten der neuen β-Methyl-camphenilonformel erhalten wir, wenn wir das entsprechende tricyclische System überprüfen. Der nach H. Meerwein aus β-Methyl-camphenilon erhaltene tricyclische Kohlenwasserstoff muß von dem neuen Standpunkt aus Struktur XXII haben:



XXII



XXIII



XXIV

Dieser tricyclische Kohlenwasserstoff war schon erhalten und kurz unter dem Namen *Isocyclen* von Wagner und Brickner[1]) beschrieben worden. Die Autoren geben für ihn an: Siedep. 150—151° bei 743 mm. Schmelzp. 117°.[2]) Wenn wir in Betracht ziehen, daß Wagner und Brickner ihr Isocyclen mittels einer sehr unvollkommenen Methode,

[1]) R. **35**, 536 (1903).

[2]) J. Bredt, welcher diesen Kohlenstoff aus dem Camphenon *Angeli* (β-Pericyclocamphanon) später erhielt, gibt den Schmelzp. 117 bis 118°, Siedep. 150—152° [J. pr. **95**, 133 (1917)].

Digitized by Google

nämlich durch Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Bornylen-chlorhydrat, erhielten (das dazu noch wenig einheitlich war; denn das einheitliche Bornylen vom Schmelzp. 113° erhielt Bredt[1]) bekanntlich viele Jahre später), können wir behaupten, daß der Schmelzpunkt des Kohlenwasserstoffs von Wagner und Brickner mit dem Schmelzpunkt des von uns aus β-Methyl-camphenilon erhaltenen, tricyclischen Kohlenwasserstoffs (119°) befriedigend übereinstimmt.

Damit gelangen wir zu dem Schluß, daß der aus β-Methylen-camphenilon erhaltene tricyclische Kohlenwasserstoff Isocyclen darstellt, was ebenso aus der neuen β-Methyl-camphenilonformel gefolgert werden kann. Der oben angeführte Unterschied der Eigenschaften dieses Kohlenwasserstoffs gegenüber den Eigenschaften des Fenchocyclens wird nun vollkommen verständlich.

Es bleibt nun zu untersuchen, wie weit der neue Standpunkt der Strukturfrage β-Methyl-camphenilons mit den Eigenschaften der Methyl-camphenilolsäure im Einklang steht. Die Struktur dieser Säure, wie auch des aus ihr erhaltenen Cyclopentanons, wird nun durch die Formeln XXIII und XXIV bestimmt.

Da 1,1,3-Methyl-isopropyl-cyclopentanon (XXIV) bis heute synthetisch nicht erhalten worden ist, so konnte eine endgültige Identifizierung unseres Ketons aus der Methyl-camphenilolsäure, wie der Säure selbst, nicht durchgeführt werden. Nichtsdestoweniger wird mindestens der oben angeführte Unterschied der Eigenschaften unseres Ketons mit den Eigenschaften des 1,3,5-Methyl-isopropyl-cyclopentanons von O. Wallach klar, der vom Standpunkt alter Vorstellungen über den Bau der Methyl-camphenilolsäuren unverständlich war.

So geben die drei oben klargelegten, von uns erprobten, experimentellen Methoden, die zur Feststellung der Struktur des β-Methyl-camphenilons dienten, die selben Resultate, die vom Standpunkt der alten, von uns und zum Teil von J. Bredt gegebenen Formeln unverständlich waren,

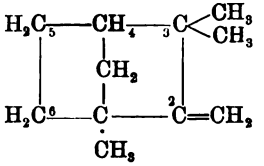
[1]) A. 366, 1 (1909).

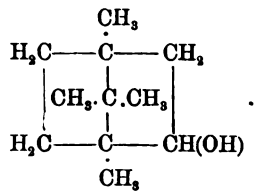
Digitized by Google

und sie fügen sich vollkommen ein in den Rahmen neuer, von uns entwickelten Vorstellungen über die Struktur des Methyl-isoborneols und seiner Umwandlungsprodukte.

6. Über den Mechanismus der Umlagerung beim Übergang des α- und β-Methyl-camphens in β-Methyl-isoborneol und von Camphen in Isoborneol.

Um den Übergang von Camphen in Isoborneol zu erklären, schlug 1899 G. Wagner[1]) sein berühmtes überall angenommenes Schema vor. Seinerzeit gebrauchten wir wie auch J. Bredt dieses Schema, um die Formel des aus α- und β-Methyl-camphen erhaltenen Methyl-isoborneols festzulegen. Da die früheren Folgerungen jetzt als irrtümlich erkannt sind, erhebt sich die Frage nach dem Mechanismus des Übergangs von α-Methyl-camphen (XXV) in β- oder 4-Methyl-isoborneol (XXVI), der nach dem Wagnerschen Schema nicht erklärbar ist.

XXV 

XXVI 

Weitgehende Untersuchungen von H. Meerwein[2]) (von 1910 ab) dienten dazu, den Mechanismus der Umlagerung beim Übergang von Camphen in Isoborneol und zurück zu erklären. Zu diesem Zweck wurde von diesem Autor bereits vor längerer Zeit eingehend die Dehydratation solcher alicyclischer Pinakolinalkohole untersucht, die in ihrer Struktur dem Isoborneol nahestehen, nämlich 2,2,1-Dimethyl-cyclohexanol und 1,1-Methyl-α-oxyäthyl-cyclopentan.

Es zeigte sich, daß die Reaktion der Wasserabspaltung

---

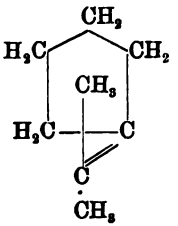
[1]) Ж. **31**, 680 (1899).

[2]) A. **376**, 152 (1910); **396**, 200 (1913); **405**, 129 (1914); **417**, 264 (1918).

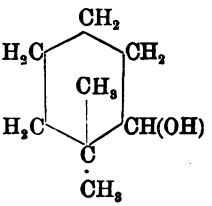
Digitized by Google

dieser beiden Alkohole in zwei verschiedenen Richtungen verläuft: entweder mit oder ohne Ringisomerisation.

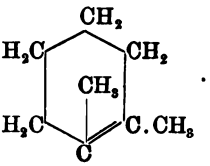
2,2,1-Dimethyl-cyclohexanol (XXVIII) gab dabei zwei ungesättigte Kohlenwasserstoffe: 1,2-Dimethyl-Δ_1-cyclohexen (XXIX) und Δ_1-Isopropyl-cyclopenten, wobei wahrscheinlich dieser Kohlenwasserstoff bei der Umlagerung der semicyclischen doppelten Bindung des im ersten Stadium sich bildenden Isopropyliden-cyclopentan (XXVII) entstand: $\Delta_{1,6}$ geht über in Δ_1:



XXVII

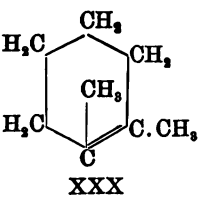


XXVIII

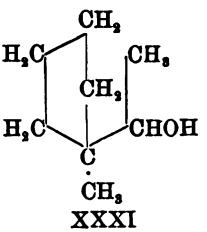


XXIX

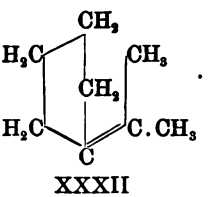
Beim anderen Alkohol, dem 1,1-Dimethyl-α-oxyäthyl-cyclopentan (XXXI) entstanden unter gleichen Bedingungen ebenfalls zwei Kohlenwasserstoffe: *Isopropyliden-cyclopentan* (XXXII), dessen semicyclische doppelte Bindung sogleich in den Ring übergeht (von $\Delta_{1,6}$ in Δ_1), sowie *1,2-Dimethyl-Δ_1-cyclohexan* (XXX):



XXX



XXXI

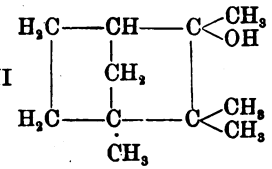


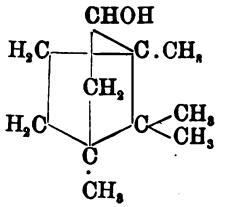
XXXII

Diese Arbeiten von H. Meerwein geben den Schlüssel zur Aufklärung des Mechanismus des Übergangs von α-Methyl-camphen in β- oder 4-Methyl-isoborneol. In der Tat kann, wie in den eben angeführten Beispielen gezeigt wurde, die Dehydratation der alicyclischen Pinakolinalkohole ohne Ringisomerisation verlaufen, sie wird jedoch von der Wanderung einer der gem.-Methylgruppen begleitet sein.

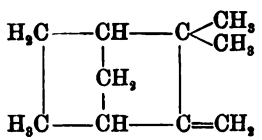
Digitized by Google

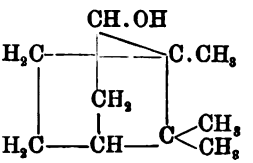
Ein ähnliches Schema für die Anfangsphase des umgekehrten Prozesses anwendend, kann man sich vorstellen, daß die Wasseraddition (bzw. die der Essigsäure) an α-Methyl-camphen (XXV) in erster Linie vom Übertritt einer der gem.-Methylgruppen des Systems zum benachbarten Kohlenstoff (2) begleitet ist (d. h. an Stelle des Hydroxyls), woraufhin sofort die gewöhnliche Isomerisation des wenig beständigen Systems des Methyl-camphenhydrats (XXXIII) in das beständigere System des Methyl-isoborneols (XXXIV) eintritt.

XXXIII 

XXXIV 

Als charakteristische Sonderheit dieses neuen Schemas der Pinakolinumlagerung beim Übergang von Methyl-camphen zum Methyl-isoborneol erweist sich der vorhergehende Platztausch des Hydroxyls (bzw. der Essigsäure) mit einer der gem.-Methylgruppen des Methyl-camphens. Ein solcher Tausch, der in erste Stufe ohne Isomerisation des Ringes verläuft, stellt die „conditio sine qua non" zur Erklärung des Übergangs von α-Methyl-camphen in β- oder 4-Methyl-isoborneol dar. Es ist nicht schwer einzusehen, daß ein analoges Schema beim Übergang von Camphen (XXXV) zu Isoborneol (XXXVI) anzuwenden ist:

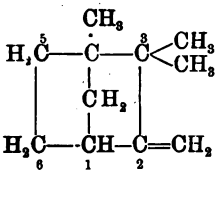
XXXV 

XXXVI 

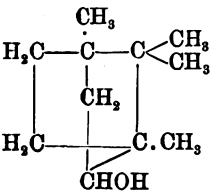
Wir sehen so, daß in die Erklärung der Frage des Übergangs von Camphen in Isoborneol eine neue Einzelheit gebracht wird; es kommt nun darauf an, ob die Bildung dieser neuen Phase — Übergang einer der gem.-Methylgruppen in die neue Lage — eine allgemeine Erscheinung

Digitized by Google

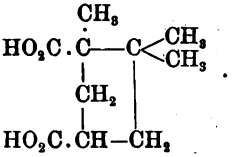
ist. Die von uns früher untersuchte Hydratation von β-Methyl-camphen (XXXVII) in 4-Methyl-isoborneol (XXXVIII) stellt ein Beispiel dar, auf Grund dessen diese Frage eine gewisse Erklärung finden kann.



XXXVII



XXXVIII



XXXIX

Aus diesem Schema sehen wir, daß die gem.-Methylgruppen beim Übergang des β-Methyl-camphens zu Methyl-isoborneol, im Gegensatz zu dem, was bei der analogen Umwandlung des α-Methyl-camphens beobachtet wurde, ihre Stellung beibehalten. Einen solchen wesentlichen Unterschied im Mechanismus ein und derselben Reaktion zweier isomerer Kohlenwasserstoffe, muß man natürlich in irgendwelchen charakteristischen Sonderheiten ihrer Struktur suchen; und die Strukturformeln von α- und β-Methyl-camphen weisen wirklich einen tiefen Unterschied zwischen ihnen auf.

In der Tat steht im Fall des β-Methyl-camphens (XXXVII) in Nachbarschaft zur Gruppe $>C=CH_2$, an deren Stelle die Hydratation verläuft, die Gruppe CH (1). Infolgedessen kann hier die Reaktion nach vereinfachtem Schema verlaufen, wobei in erster Phase die beim Kohlenstoff (2) stehende Hydroxylgruppe (bzw. Essigsäure) mit entsprechender Umlagerung der Bindung zum benachbarten Kohlenstoff (1) übergeht, so daß sich sofort ein sekundärer Alkohol bildet.

Im Fall des α-Methyl-camphens (XXV), wo neben der Gruppe $>C=CH_2$ die Gruppe $>C.CH_3$ steht, könnte ein solches vereinfachtes Schema nur zum tertiären Alkohol führen, der bei den Reaktionsbedingungen unbeständig ist. Um zum sekundären Alkohol zu gelangen, ist es notwendig, daß vorhergehend eine der gem.-Methylgruppen an Stelle

Digitized by Google

des Hydroxyls (bzw. der Essigsäure) tritt, und nur dann kann der Übergang des Hydroxyls in eine ständige Lage mit entsprechender Umlagerung der Bindungen entstehen.

Wenn wir schließlich zum Übergang des Camphens in Isoborneol und umgekehrt zurückkommen, ist es leicht einzusehen, daß im gegebenen Falle die beiden oben beleuchteten Schemata anwendbar sind. Es ist besonders interessant, daß das Dehydratationsprodukt des Isoborneols in beiden Fällen ein und derselbe Kohlenwasserstoff, das *Camphen* sein muß, was, wie wir annehmen, die gute Ausbeute und die Einheitlichkeit des bei dieser Reaktion erhaltenen Produkts bedingt.

Anders verhält es sich mit der Dehydratation des Methyl-isoborneols. In diesem Falle geht die Hauptreaktion in der Richtung der Bildung des β-Methyl-camphens. Jedoch bildet sich dabei immer der isomere Kohlenwasserstoff, bei dessen Hydratation immer dasselbe β- oder 4-Methyl-isoborneol entsteht. Augenscheinlich ist jener α-Methyl-camphen, so daß die Wasserabspaltung von Methyl-isoborneol in den beiden angezeigten Richtungen verlaufen kann.

7. Über die Produkte der Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf β-Methyl-camphenilan.

Wie früher gezeigt wurde, entstand als Reaktionsprodukt von verdünnter Salpetersäure auf β-Methyl-camphenilan die sekundäre Nitroverbindung $C_{10}H_{17}NO_2$, und die zweibasische Säure von der Zusammensetzung $C_8H_{14}(CO_2H)_2$, die ein neues Isomeres der Campher- und Fenchocampher-säure darstellt.

Die Struktur dieser Säure ergibt sich mit genügender Klarheit aus der oben festgestellten Struktur des β-Methyl-camphenilons (XXI): sie stellt zweifellos *1,2,2-Trimethyl-cyclopentan-1,4-dicarbonsäure* (XXXIX) dar und könnte kurz als *4-Methylapofencho-camphersäure* bezeichnet werden.

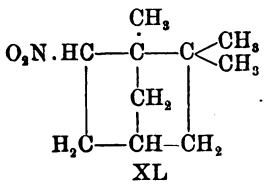
Die Bildung der Säure $C_8H_{14}(CO_2H)_2$ bei der angeführten Reaktion zeigt, daß die Wirkung der Salpetersäure im gegebenen Falle auf Kohlenstoff 5 oder 6 ge-

Digitized by Google

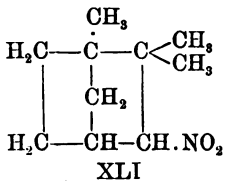
richtet ist, und da zwischen der Oxydations- und Nitrierungsreaktion ein ganz bestimmtes Verhältnis besteht[1]), so kann man behaupten, daß das andere Reaktionsprodukt, die sekundäre Nitroverbindung, sich durch Substitution eines Wasserstoffs an denselben Kohlenstoffatomen des β-Methyl-camphenilans bildet.

Die Gegenüberstellung des gegebenen Beispiels mit Camphan und Fenchan erlaubt mit großer Wahrscheinlichkeit den Ort der Nitrogruppe in den Nitrierungsprodukten des β-Methyl-camphenilans festzustellen.

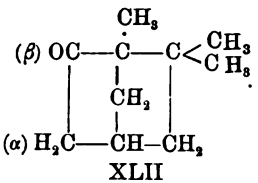
In der Tat stellt sich, wie schon lange in unserem Laboratorium[2]) gezeigt wurde, als einziges Nitrierungsprodukt des Camphans das sekundäre Nitrocamphan dar, das dem optisch-inaktiven Campher entspricht, während die Nitrierung des Fenchans zum Nitrofenchan führt, das zum Isofenchon gehört. Diese Beispiele zeigen, daß bei der Nitrierung bicyclischer, gesättigter Kohlenwasserstoffe die Nitrogruppe sich hauptsächlich in α-Stellung zur bicyclisch gebundenen .C.CH_3-Gruppe stellt; außerdem kann die Nitrogruppe in Nachbarschaft zur $>C:(CH_3)_2$-Gruppe stehen. Indem wir diese Regel hier anwenden, kommen wir zum Schluß, daß als Nitrierungsprodukte nur die zwei sekundären Nitroverbindungen XL und XLI entstehen können.



XL



XLI



XLII

Die gleichzeitige Bildung der 4-Methyl-apofenchocamphersäure zeigt, daß die Nitrierung des β-Methyl-camphenilans hauptsächlich in der ersten Richtung verläuft; die Darstellung des neuen Ketons $C_{10}H_{16}O$ aus Nitro-methyl-camphenilon, das in seinen Eigenschaften von β-Methyl-

[1]) Vgl. S. Nametkin, B. 42, 1372 (1909).
[2]) Ж. 47, 409 (1915); 47, 1590 (1915).

Digitized by Google

camphenilon verschieden ist, bestätigt dies. Das angegebene neue Keton $C_{10}H_{16}O$, ein neues Isomeres von Campher und Fenchon, muß seiner Entstehung gemäß Struktur XLII haben.

Man kann es *4-Methyl-β-isocamphenilon* nennen; seine nähere Erforschung ist die Aufgabe weiterer Untersuchungen.

Beschreibung der Versuche.

1. Über Methyl-camphan und seine Reaktion mit Salpetersäure.

Methyl-camphan $C_{11}H_{20}$.

Das Hydrazon des Methyl-camphers[1]) wurde in Gegenwart von frisch bereitetem Natriumalkoholat (0,9 g metall. Natrium und 15 cm absoluter Alkohol) in zwei Einschmelzröhren, in deren jeder sich 9 g Hydrazon befanden, 15 Stunden lang mit zwei Unterbrechungen auf 195—200° erhitzt. Nach dieser Zeit hatte die Entwicklung von Stickstoff vollständig aufgehört. Der Kohlenwasserstoff wurde mit Wasserdampf abdestilliert und aus Alkohol umkrystallisiert.

Farblose, krystallinische Masse von Camphergeruch. Schmelzp. 138—139°. Siedep. 170—170,5° bei 752 mm. Seiner Struktur gemäß erwies sich das Methyl-camphan als optisch inaktiv.

0,1216 g Subst.: 0,3887 g CO_2, 0,1443 g H_2O.

$C_{11}H_{20}$	Ber.	C 86,84	H 13,16
	Gef.	„ 87,18	„ 13,28.

Nitrierung des Methyl-camphans.

8 g Methyl-camphan wurden in einer Einschmelzröhre mit 30 ccm Salpetersäure Spez. Gew. 1,1 erhitzt. Die Erhitzung dauerte 18 Stunden bei 135—138° mit 5 Unterbrechungen, um den Gasen Ausgang zu geben; die Salpetersäure wurde einmal gewechselt. Beim Öffnen der Röhre wurde starker Druck beobachtet. Es wurde ein Gemisch

[1]) Ж. 57, 84 (1925). B. 57, 1260 (1924).

Digitized by Google

aus der Nitroverbindung und nicht eingesetztem Kohlenwasserstoff erhalten. Zur Trennung wurde es mit warmem Natriumalkoholat bearbeitet. Nach Verdünnung mit Wasser wurde die ausgefallene krystallinische Verbindung durch Äther extrahiert, der Äther destilliert und der Rest noch einmal mit Natriumalkoholat verarbeitet. Nach Verdünnung mit Wasser wurden 1,5 g einer Verbindung, die sich in Alkali nicht gelöst hatte, erhalten.

Die sekundäre Nitroverbindung, *Nitro-methyl-camphan*, die in einer Menge von 4 g aus der wäßrig-alkoholischen Lösung durch Kohlensäure abgeschieden war, wurde aus heißem Alkohol krystallisiert: Federartige Krystalle, welche abgesaugt eine farblose campherartige Masse von angenehmem harzigen Geruch darstellen. Der Nitro-methyl-camphan löst sich völlig in Alkali auf und gibt die Pseudonitrol-Reaktion. Schmelzp. 144—146°.

0,1446 g Subst.: 9,3 ccm N (24°, 750 mm).

$C_{11}H_{19}NO_2$ Ber. N 7,11 Gef. 7,08.

Der in Alkali unlösliche Rückstand von der Verarbeitung wurde ebenfalls aus Alkohol krystallisiert. Sein Schmelzpunkt lag bei 146° bis 148°, d. h. fast 10° höher als der des Methyl-camphans. Die qualitative Reaktion auf Stickstoff gab ein negatives Resultat. Also wird bei der Nitrierung des Methyl-camphans keine tertiäre Nitroverbindung erhalten. Da wir bei der Wirkung verdünnter Salpetersäure auf die gesättigten bicyclischen Kohlenwasserstoffe neben der sekundären Nitroverbindung immer die Bildung des entsprechenden Ketons[1]) beobachteten, konnten wir annehmen, daß die Erhöhung des Schmelzpunktes des in die Reaktion nicht eingetretenen Methyl-camphan auf einen geringen Zusatz von Keton zurückzuführen ist, der dem oben beschriebenen sekundären Nitro-methyl-camphan entspricht. Tatsächlich gelang es uns bei der Bearbeitung des erwähnten Restes durch Semicarbazid einige hundertstel Gramm von Semicarbazon zu erhalten, welches aus Alkohol umkrystallisiert, sowohl nach seinem krystallinischen Aussehen als nach seinem Schmelzpunkt nicht von dem Semicarbazon des Methyl-camphers zu unterscheiden war.

Der Übergang vom Nitro-methyl-camphan zum Keton.

Man brachte 1-proc. Permanganatlösung auf die alkalische Lösung der Nitroverbindung so lange zur Einwirkung,

[1]) Vgl. S. Nametkin, Ж. 47, 407 (1915) u. a.

Digitized by Google

bis keine Entfärbung mehr eintrat. Dann wurde das erhaltene Keton mit Wasserdampf abdestilliert und über Schwefelsäure getrocknet. Sein Schmelzpunkt ergab sich als identisch mit dem Schmelzpunkt des ursprünglichen Methyl-camphers (168—169°). Aus dem Keton wurde das Semicarbazon gewonnen, das nach der Krystallisation aus Alkohol gleich dem Semicarbazon des Methyl-camphers bei 250—251° unter Zersetzung schmolz. Ebenso schmolz die Mischung dieser zwei Semicarbazone.

2. Ein Versuch der Bromierung der Methyl-camphersäure.

1 g Methyl-camphersäure (Schmelzp. 185°), die durch Oxydation von reinem Methyl-campher mit Permanganat gewonnen war, wurde der Wirkung eines Überschusses von Brom in der Gegenwart von rotem Phosphor unterworfen. Nachdem das Brom hinzugefügt war, wurde die Mischung auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der HBr Entwicklung erhitzt, hierauf in Eiswasser gegossen. Die erhaltene Verbindung wurde aus der Mischung von Benzol mit Petroleumäther krystallisiert; lange Nadeln vom Schmelzp. 206°. Sowohl aus diesen Eigenschaften, als auch aus der Analyse, ergibt sich mit vollkommener Sicherheit, daß das einzige Produkt der von uns erwähnten Reaktion das Anhydrid der Methyl-camphersäure ist[1]), das schon vor längerer Zeit in unserem Laboratorium gewonnen wurde. Bromsubstituierte Produkte wurden überhaupt nicht erhalten.

0,1259 g Subst.: 0,3093 g CO_2, 0,0915 g H_2O.

$C_{11}H_{16}O_3$	Ber.	C 67,35	H 8,16
	Gef.	„ 67,00	„ 8,13.

3. Über die Wirkung der Salpetersäure auf Methyl-camphenilan.

7 g Methyl-camphenilan (XXI), durch katalytische Zersetzung des Hydrazons des Methyl-camphenilans nach Kishner-Wolff[2]) gewonnen und schon früher beschrieben, wurden in einer Einschmelzröhre mit verdünnter Salpetersäure erhitzt. Das Verfahren dauerte 68 Stunden mit 12 Unterbrechungen zum Herauslassen der Gase. Die Sal-

[1]) Ж, **50**, 263 (1918); A. **432**, 222 (1923).
[2]) Ж. **55**, 530 (1924); A. **432**, 229 (1923).

Digitized by Google

petersäure wurde viermal gewechselt. Im Laufe der ersten 26 Stunden wurde Salpetersäure vom spez. Gew. 1,075 gebraucht, die Temperatur des Erhitzens war 130—144°. Beim weiteren Erhitzen wurde Salpetersäure vom spez. Gew. 1,1 genommen, die Temperatur des Erhitzens wurde bis zu 128—130° erniedrigt. Beim Öffnen der Röhre wurde ein starker Druck beobachtet.

Nitro-methyl-camphenilan $C_{10}H_{17}NO_2$. Nach dem erwähnten dauernden Erhitzen wurde das Reaktionsprodukt, das in Salpetersäure nicht gelöst war, in der Menge von 4 g gewonnen. Um die sekundäre Nitroverbindung von den sich in Alkali nicht auflösenden Beimengungen zu befreien, wurde das Reaktionsprodukt mit einer warmen Natriumalkoholatlösung bearbeitet. Das Reaktionsprodukt löste sich völlig auf, und nur nach Verdünnung mit Wasser trübte sich die Lösung ein wenig. Tertiäre Nitroverbindung war also nicht entstanden.

Nachdem die Trübung aus der alkalischen wäßrig-alkoholischen Lösung durch Äther extrahiert war, wurde die sekundäre Nitroverbindung durch Kohlensäure abgeschieden. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmolz sie in breiten Grenzen; Zusammenschrumpfen 102—104°. Schmelzpunkt 110—114°. Ebenso breite Grenzen des Schmelzens der sekundären Nitroverbindungen wurden von uns auch in einigen anderen Fällen der Nitrierung von bicyclischen gesättigten Kohlenwasserstoffen beobachtet, z. B. bei Camphan und Camphenilan.[1]) Wie in den früher beobachteten Fällen ist diese Erscheinung zweifellos auf die Bildung von stereoisomeren Nitroverbindungen zurückzuführen, da die Ketone, die in allen diesen Fällen durch eine Nitroverbindung mit einer breiten Schmelztemperatur gewonnen waren, sich als völlig einheitlich erwiesen.

0,1224 g Subst.: 8,5 ccm N (20°, 747 mm).

$C_{10}H_{17}NO_2$ Ber. N 7,64 Gef. N 7,78.

Der Nitro-methyl-camphenilan löst sich völlig in Alkali

[1]) Ж. 47, 411, 429 (1915); A. 438, 195 (1924).

Digitized by Google

auf, und gibt die für die sekundären Nitrokörper charakteristische Pseudonitrolreaktion.

4-Methyl-isocamphenilon (XLII).

1,4 g Nitro-methyl-camphenilan wurden bei 0° in alkalischer Lösung durch eine 1-proc. Lösung von Permanganat, bis zum Verbleiben von blaßrosa Färbung oxydiert. Nach der Zerstörung des Überschusses von Permanganat wurde das Reaktionsprodukt durch Wasserdampf abdestilliert. Es wurden 0,7 g Keton von einem an Camphenilon erinnernden Geruch erhalten. Schmelzp. 146—147° (scharf). Das aus ihm erhaltene Semicarbazon schmolz unter Zersetzung bei 202—204°.

0,0856 g Subst.: 0,2489 g CO_2, 0,0788 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O$	Ber.	C 78,95	H 10,53
	Gef.	„ 79,30	„ 10,30.

Methyl-apofencho-camphersäure, 3,3,4-Trimethyl-cyclopentan-1,4-dicarbonsäure (XXXIX).

Alle Säureschichten wurden nach der Nitrierung des Methyl-camphenilans vereinigt und bis auf ein kleines Volumen eingedampft. Nach einiger Zeit fiel ein krystallinischer Körper aus, welcher nach Krystallisierung bei 187 bis 188° schmolz. Die Säure krystallisiert aus heißem Wasser in kleinen länglichen Prismen aus.

0,0732 g Subst.: 0,1623 g CO_2, 0,0536 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O_4$	Ber.	C 60,00	H 8,00
	Gef.	„ 60,47	„ 8,19.

Titration: 0,1120 g Subst.: 11,20 ccm $^n/_{10}$-NaOH.
$C_{10}H_{16}O_4$ Ber. 11,23 ccm $^n/_{10}$ NaOH.

0,1180 g Subst.: bei 270—280° 0,0112 g H_2O ab.
$C_{10}H_{16}O_4$ Ber. H_2O 9,00 Gef. H_2O 9,15.

4. Isocyclen aus β-Methyl-camphenilon und Fenchocyclen.

Fenchocyclen (*Cyclofenchen*) $C_{10}H_{16}$ (XXI).

60 g Hydrazon des Fenchons (Schmelzp. 54,5—56°) wurden in 100 ccm Alkohol gelöst und die Lösung zu einer

Digitized by Google

Mischung von frisch gewonnenem Quecksilberoxyd und 100 ccm Alkohol zugefügt. Die Stickstoffentwicklung, welche bei Zimmertemperatur begonnen hatte, verlangsamte sich nach ungefähr $1^1/_2$ Stunden, weswegen die Mischung zum Beenden der Reaktion 5 Stunden hindurch auf einem Wasserbade erhitzt wurde. Der erhaltene Kohlenwasserstoff wurde dann mit Alkoholdampf abdestilliert und durch Wasser abgeteilt. Es wurden 27 g reines Cyclofenchen vom Siedep. 143—143,5° (754 mm) erhalten.

$d_4^{20} = 0{,}8603$ $\quad n_{20} = 1{,}4515$.

Mol.-Refr.: $C_{10}H_{16}$ Ber. 42,53 Gef. 42,65.

Der Inkrement für den dreigliedrigen Ring ist hier zu + 0,70 angenommen.

Cyclofenchen reagiert mit Brom unter Entwicklung von Bromwasserstoff, ist aber sowohl gegen Permanganat als gegen Benzopersäure beständig.[1])

Es sind in der Literatur eine Reihe von nach verschiedenen Methoden gewonnenen Präparaten des Cyclofenchens zu finden. Zum erstenmal wurde dieser Kohlenwasserstoff von Aschan unter dem Namen von *β-Pinolen* ausführlich beschrieben. Dieses Präparat wurde aus den Produkten der Abspaltung von Chlorwasserstoff, aus den niedrigsiedenden flüssigen Fraktionen, die bei Erhalten des Pinenchlorhydrat gewonnen werden, abgeteilt.[2]) Ein anderes Präparat des Cyclofenchens wurde in unserem Laboratorium als ein gegen Permanganat beständiger Teil des nach der Xanthogenatmethode hergestellten Fenchens gewonnen (S. Nametkin und A. Seliwanoff).[3]) Die Eigenschaften dieser Cyclofenchenpräparate sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt; in der letzten Zeile dieser Tabelle wurden nochmals zum Vergleich die Konstanten des oben beschriebenen Cyclofenchenpräparats aus Hydrazon angeführt.

Verfasser	Siedepunkt	d_4^{20}	n_{20}	Mol.-Ref.
Aschan	143,6—143,9° (750 mm)	0,8589	1,45133	42,69
N. und S.	143—143,5° (747,5 mm)	0,8609	1,4532	42,74
N. und B.	143—143,5° (754 mm)	0,8603	1,4515	42,65

[1]) Vgl. Ж. **57**, 376 (1926); J. pr. **112**, 173 (1926).

[2]) A. **387**, 34 (1912).

[3]) Ж. **49**, 423 (1917); J. pr. **106**, 30 (1923). — Vgl. W. Qvist, A. **417**, 278 (1918).

Digitized by Google

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, unterscheiden sich die drei angeführten Präparate des Cyclofenchens in ihren Eigenschaften sehr wenig voneinander, besonders, wenn man die Verschiedenheit der bei ihrer Herstellung angewandten Methoden in Betracht nimmt.

Isocyclen $C_{10}H_{16}$ (XXII).

3 g des schon beschriebenen Hydrazons vom β-Methyl-camphenilon[1]) wurden in Alkohollösung durch frisch gewonnenes Quecksilberoxyd oxydiert. Die Entwicklung des Stickstoffs beginnt fast augenblicklich und ist von einer geringen Erwärmung begleitet. Nach der Zugabe des ganzen Hydrazons wurde die Mischung $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, woraufhin der Kohlenwasserstoff mit Alkoholdampf abdestilliert wurde. Der aus dem heißem Alkohol krystallisierte Kohlenwasserstoff siedete bei 150 bis 151°; sein Schmelzpunkt war 119°. Sehr flüchtig.

0,1112 g Subst.: 0,3590 g CO_2, 0,1175 g H_2O.

$C_{10}H_{16}$	Ber. C 88,23	H 11,77
	Gef. „ 88,05	„ 11,82.

Wie schon früher erwähnt, gleicht dieser tricyclische Kohlenwasserstoff seinen Eigenschaften nach am meisten dem Isocyclen.

5. Methyl-camphenilolsäure und die Produkte ihrer Umwandlungen.

Als Ausgangsprodukt zur Herstellung der Methyl-camphenilolsäure diente uns das schon vor längerer Zeit von uns beschriebene[2]) Amid dieser Säure. Dieses letztere wird leicht durch die Wirkung von Natriumamid auf β-Methyl-camphenilon in Benzollösung erhalten. Dieses Mal wurde das Amid als inaktive Form (Schmelzp. 115—116°) gewonnen.

0,2496 g Subst.: 18,1 ccm N (16°, 753 mm).

$C_{10}H_{19}NO$ Ber. N 8,28 Gef. N 8,33.

---

[1]) Ж. **55**, 529 (1924); A. **432**, 229 (1923).
[2]) Ж. **51**, 144 (1919); A. **432**, 231 (1923).

Digitized by Google

Methyl-camphenilolsäure (1,1-Methyl-isopropyl-cyclopentan-3-carbonsäure) $C_9H_{17}CO_2H$ (XXIII).

Das Amid der Methyl-camphenilolsäure wurde mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Entwicklung von Ammoniak aufhörte. Nachdem der Alkohol auf dem Wasserbade abdestilliert war, wurde die Methyl-camphenilolsäure aus ihrem Salz durch 25-proc. Schwefelsäure abgeschieden und im Vakuum destilliert.

Siedep. 143—143,5° bei 10 mm und 164—165° bei 25—26 mm.

$d_4^{20} = 0{,}9853$ $n_{20} = 1{,}4641$.

Mol.-Refr.: $C_9H_{17}CO_2H$ Ber. 47,72 Gef. 47,66.

0,1106 g Subst.: 0,2855 g CO_2, 0,1054 g H_2O.

$C_{10}H_{18}O_2$	Ber.	C 70,58	H 10,59
	Gef.	„ 70,40	„ 10,66.

Brom-methyl-camphenilolsäure und Oxy-methyl-camphenilolsäure.

Die Bromierung der Methyl-camphenilolsäure wurde mit Brom in Gegenwart von rotem Phosphor vorgenommen. Das Produkt der Reaktion wurde auf Eis gegossen und sorgfältig mit wäßriger schwefliger Säure gewaschen. Das gewonnene, gelb-graufarbige Öl löste sich völlig im Überschuß von Natriumbicarbonatlösung auf, und wurde aus dieser Lösung durch 30-proc. Schwefelsäure wieder abgeschieden. Die bromsubstitutierte Methyl-camphenilolsäure stellt ein schweres, auch bei starker und längerer Abkühlung nicht krystallisierendes Öl dar.

Zur Brom-methyl-camphenilolsäure wurden 100 Teile Wasser hinzugefügt, wonach die Mischung bis zum Sieden erhitzt wurde; durch Zugabe von frisch gefälltem Calciumcarbonat wurde die bromsubstituierte Säure in das Calciumsalz der entsprechenden Oxysäure übergeführt. Die wäßrige Lösung dieses Salzes wurde bis auf ein kleines Volumen im Vakuum konzentriert, wonach das ausgeschiedene Salz abfiltriert wurde. Durch Trocknen dieses Salzes bei 95° bis zur Gewichtskonstanz wurde in ihm das Krystallwasser und danach der Ca-Gehalt bestimmt. Die Ergebnisse dieser beiden Bestimmungen lassen vermuten, daß das

Digitized by Google

Calciumsalz der α-Oxy-methyl-camphenilolsäure mit 18 Mol Wasser krystallisiert.

0,4543 g Subst.: 0,1992 g H_2O.

$(C_9H_{17}CO_3)_2.Ca.18H_2O$ Ber. H_2O 44,14 Gef. H_2O 43,85.

0,2040 g Subst.: 0,0697 g $CaSO_4$.

Ber. Ca 9,77 Gef. Ca 10,06.

Die freie Oxysäure wurde aus ihrem Calciumsalz mit normaler Schwefelsäure frei gemacht, wobei um eine möglichst vollständige Ausfällung des Calciumsulfats zu erzielen, der Lösung auch Alkohol beigefügt wurde. Nachdem das Calciumsulfat abfiltriert war, wurde die Lösung der Oxysäure im Vakuum konzentriert und wiederholt mit Äther extrahiert.

1,1-Methyl-isopropyl-cyclopentanon-3 (XXIV).

Rohe Oxysäure, die nach längerem Stehen teilweise krystallisiert war, wurde durch Bleisuperoxyd, in Gegenwart von Schwefelsäure, bearbeitet. Das mittels Wasserdampf abdestillierte Produkt dieser Reaktion stellte nach entsprechender Verarbeitung ein leicht bewegliches Öl mit charakteristischem Ketongeruch dar. Sein Siedepunkt lag bei 195—196° bei 756 mm. Mit Semicarbazid wurde ein leicht aus Alkohol in flachen Prismen krystallisierendes Semicarbazon erhalten. Schmelzp. 198—199°.

0,0718 g Subst.: 13,8 ccm N (21°, 751 mm).

$C_{10}H_{19}ON_3$ Ber. N 21,32 Gef. N 21,51.

Wir finden in der Literatur nur ein Keton aus der Cyclopentanreihe von der Zusammensetzung $C_9H_{16}O$, dessen Semicarbazon bei derselben Temperatur schmolz; das ist 1,4-Methyl-isopropyl-cyclopentanon-5, das von O. Wallach durch Bromierung von Carvomenthon und weiterer Bearbeitung des gewonnenen Perbromids erhalten wurde. Um unser Keton mit dem Keton von O. Wallach zu vergleichen, wiederholten wir diesen Teil der Untersuchung von O. Wallach und konnten die Schmelzpunktsangabe von Wallach bestätigen.

Jedoch schmolz die Mischung dieses Semicarbazons

Digitized by Google

mit dem Carbazon des von uns aus der Methyl-camphenilolsäure gewonnenen und früher beschriebenen Keton bei 185 bis 188°, wobei das Zusammenschrumpfen bei 183° begann. Daraus ist zu ersehen, daß die beiden angeführten Ketone auf keinen Fall identisch sein können.

Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen;

von *H. Rupe.*

(Mit 1 Figur im Text.)

XIX. Optisch aktive Myrtenylderivate;

von *Alwin Héritier.*[1])

(Eingelaufen am 2. November 1927.)

Schon vor längerer Zeit wurde von dem einen von uns eine Reihe von homologen Estern des *Myrtenols* (1) beschrieben.[2]) Die Ester dieses stark optisch aktiven primären Alkohols mit aliphatischen und aromatischen Säuren zeigten eine geradezu erstaunliche Regelmäßigkeit der optischen Konstanten.

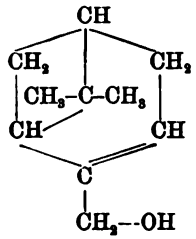
	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	$\lambda\alpha$	λ_0^2	P.R.D.
Mittelwerte der Konstanten der Myrtenylester . . .	1,96	670,3	0,03439	123,9

Dieser Befund lud zu weiteren Untersuchungen ein. Leider dauerte es viele Jahre, bis wieder ein genügendes Quantum der hochsiedenden Fraktion des Myrtenöls bezogen werden konnte, da diese Substanz in der Parfümerie und Seifenfabrikation heute wenig mehr gebraucht wird.

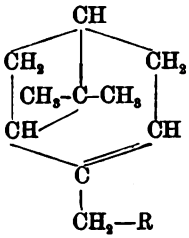
[1]) XVIII. Abhandlung, A. **442**, 61 (1925). [2]) A. **409**, 327 (1915).

Digitized by Google

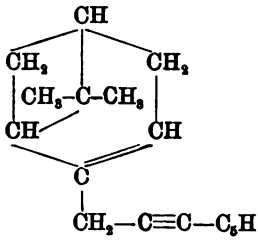
Ausgehend von dem aus dem Alkohol leicht rein zu gewinnenden Bromide (II, R = Br) sollten mit Hilfe der Grignardreaktion mit Aldehyden und Ketonen sekundäre Alkohole dargestellt werden, aus welchen unter Wasserabspaltung sich ungesättigte Kohlenwasserstoffe hätten gewinnen lassen, deren polarimetrische Untersuchung von großem Interesse gewesen wäre. Leider zeigte es sich, in Übereinstimmung mit unseren langjährigen Erfahrungen auf diesem Gebiete, daß Bromwasserstoffsäureester der hydrocyclischen Alkohole die normale Grignardreaktion nicht oder



I



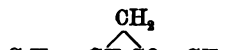
II



III

$C_9H_{13}-CH_2-CH=CH-C_6H_5$ IV

$C_9H_{13}-CH_2-CH-(CO-CH_3)-CO_2C_2H_5$ V

VI 

VII $C_9H_{13}-CH_2-CHO$

VIII $C_9H_{13}-CH_2-CH_2-C_9H_{13}$

nur in sehr seltenen Fällen geben, sondern stets die Wurtz-Fittigreaktion. Aber dieser andere Verlauf der Einwirkung von Magnesium auf Myrtenylbromid gab uns die Möglichkeit, neue Reihen von homologen Pinen-Kohlenwasserstoffen darzustellen, deren optische Untersuchung nach verschiedenen Richtungen hin wertvoll erschien.

Bekanntlich haben Lowry und Dixon schon vor längerer Zeit gezeigt, daß auf Grund der Drudeschen Formel beim Auftragen der reziproken spezifischen Drehungen über die Quadrate der Wellenlängen dann eine Gerade entsteht, wenn die Rotationsdispersion normal, und eine Kurve, wenn sie anomal ist. Man weiß aber, ebenfalls seit geraumer Zeit, daß diese Methode nicht ganz einwandfrei ist. In einer aus dem Physikalischen Institut der Universität

Digitized by Google

Basel hervorgegangenen Arbeit hat A. Krethlow[1]) nachgewiesen, daß auch die Drudesche Formel einen „Gang" hat und nur eine Annäherungsformel ist. Verfährt man mit den spezifischen Drehungen der Myrtenylester nach Lowry und Dixon, so bekommt man sehr stark gekrümmte Linien, sie hätten demnach bedeutende Anomalie der Rotationsdispersion. Das wäre von vornherein nicht unmöglich, da im Myrtenol zwei asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden sind, deren Kurven der Rotationsdispersion so verlaufen könnten, daß die Resultante der optischen Superposition einen anomalen Verlauf nimmt.[2]) Dieser Auffassung steht aber die schon erwähnte große Übereinstimmung der Konstanten entgegen, besonders auch des Dispersionsquotienten, der die durchaus normale Größe von 1,96 besitzt. Wir benützen seit einiger Zeit zur Beurteilung der Rotationsdispersion eine einfache Formel zur Berechnung von λ_0^2, die wir als die *„Endgliederformel"* bezeichnen (vgl. den Schluß dieser Arbeit). Stimmen die nach dieser neuen Formel berechneten λ_0^2 mit der nach der Formel von Akermann[3]) berechneten überein, so ist die Rotationsdispersion eine normale, stimmen sie nicht überein (Abweichungen in der 2. oder 3. Dezimale), so liegt Anomalie vor.

Wie folgende kleine Tabelle zeigt, besitzen die Myrtenylester nur eine Abweichung zwischen den beiden Berech-

	λ_0^2 n. Drude-Akermann	λ_0^2 Endgliederformel
Myrtenol	0,03184	0,03156
Myrtenyl-buttersäureester .	0,03417	0,03463
Myrtenyl-capronsäureester .	0,0357	0,0354
Myrtenyl-crotonsäureester .	0,0359	0,0354
Myrtenyl-benzoesäureester .	0,0339	0,0340

nungen in der 4. Dezimale, außerdem haben sie alle fast ganz übereinstimmende λ_0^2 und λ_a und das aus diesen

[1]) Z. f. wissensch. Photographie, Photophysik u. Photochemie **23**, 233 (1925).

[2]) A. **440**, 215 (1924). [3]) A. **420**, 1 (1924).

Digitized by Google

beiden Konstanten gebildete Produkt der Rotationsdispersion P.R.D. 123,5. An der vollkommen normalen Rotationsdispersion sämtlicher früher dargestellten Myrtenylester ist deshalb nicht zu zweifeln.

Betrachtet man nun die neuen synthetischen homologen Kohlenwasserstoffe, und zwar zunächst die 3 Alkylverbindungen, das *Methyl-*, das *Äthyl-* und das *Propylderivat* (II, $R = CH_3$, C_2H_5, C_3H_7), so sieht man, daß diese eine neue Konstante für λ_α haben, nämlich im Mittel 720. Der durchaus normale Dispersionsquotient von im Mittel 1,83, sowie die sehr kleine erst in der 4. Dezimale auftretenden Verschiedenheiten der beiden berechneten λ_0^2 beweisen zur Genüge, daß diese 3 Kohlenwasserstoffe normale Rotationsdispersion haben. Dasselbe ist der Fall mit *Phenylmyrtenyl* ($R = C_6H_5$). Dieser Körper hat merkwürdigerweise die gleichen Konstanten für λ_α und λ_0^2 wie die Ester des Myrtenols. Die vollständige Übereinstimmung der beiden berechneten λ_0^2 ist entscheidend für die vollkommen normale Rotationsdispersion. Trägt man übrigens nach Lowry und Dixon die reziproken spezifischen Drehungen über die Quadrate der Wellenlängen auf, so erhält man für diese 4 Körper ganz gerade Linien. Sobald aber das Phenylradikal sich weiter entfernt, so beginnt Anomalie der Rotationsdispersion aufzutreten. Sie ist noch nicht sehr stark ausgeprägt beim Benzylmyrtenyl ($R = -CH_2.C_6H_5$) (Nr. 7 der großen Tabelle), das man vielleicht noch als normal bezeichnen darf, viel stärker beim zweiten Phenyl-äthylderivat (Nr. 9 der Tabelle) (II, $R = C_6H_5.CH_2.CH_2$) und noch stärker beim Phenyl-propylderivat (II, $R = C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2$) (Nr. 10 der großen Tabelle). Es geht das hervor aus den starken Divergenzen zwischen den nach den beiden Formeln berechneten λ_0^2 und den wenigstens für das zweite Phenyläthyl- und Phenyl-propylderivat ganz anomalen Dispersionsquotienten (vgl. Tabelle auf S. 178).

Daß die zunehmende Entfernung des Phenylrestes von den asymmetrischen Zentren Anomalie der Rotationsdispersion hervorruft, scheint auf den ersten Blick ganz seltsam und unerklärlich. Durch die schönen Arbeiten von Ruzicka sind unsere Ansichten über Ringbildung und

Digitized by Google

Spannungstheorie wesentlich geändert worden, und es sei deshalb neuerdings auf einen schon mehrfach ausgesprochenen Gedanken[1]) hingewiesen, nämlich auf die Wirkung der Spiralbildung, der schraubenförmigen Anordnung von unverzweigten Seitenketten, wobei, wie Pickard, Kenyon und Hunter[2]), ferner Phillips[3]) unlängst in einer wertvollen Arbeit gezeigt haben, wenn es sich um unverzweigte aliphatische Ketten handelt, die erste Spiralbildung beim fünften Kohlenstoffatom vollendet ist, so daß dann bei optisch aktiven Körpern die regelmäßige Änderung des Drehungsvermögens eine Abweichung erleidet. So zeigen unter den Estern mehrerer optisch aktiver Alkohole die Propionate durchwegs anomales Drehungsvermögen, offenbar deswegen, weil infolge der Spiralbildung das erste asymmetrische Kohlenstoffatom durch das 5. Glied der Kette infolge einer Art von Ringbildung beeinflußt wird.[4]) An eine derartige Spiralbildung der Seitenketten des Pinenringes bei den unten beschriebenen Kohlenwasserstoffen wäre auch hier zu denken, wobei natürlich die Bildung der Spirale etwas anders verlaufen könnte als bei einfachen aliphatischen Ketten. Es kommt hier hauptsächlich auf die Stellung der Phenylgruppe an[5]), welche infolge von Spiralbildung ihre Wirkung auf den aktiven Komplex des Pinens immer mehr bemerkbar macht, so daß hier eine gewisse Analogie mit den von Pickard und Kenyon beobachteten Erscheinungen zutage tritt.

Besonders stark zeigt sich die Anomalie der Rotationsdispersion bei den beiden ungesättigten Seitenketten, dem *Phenyläthylen-* (III) (Nr. 11 der Tabelle) *und dem Phenylacetylenderivate* (Nr. 12 der Tabelle). Hier stehen die stark wirksamen ungesättigten Konjugationen der Phenylgruppe mit der doppelten oder dreifachen Bindung in der 1:5- bzw. 1:6-Stellung zum einen asymmetrischen Kohlenstoffatome des Pinenringes.

Interessant ist, daß das *Phenyl-äthylmyrtenyl* (Nr. 8 und 9 der Tabelle) das einzige bisher dargestellte Myrtenylderivat ist, das *linksdrehend* ist. Zwar wurden bei 2 Präparaten von getrennter Darstellung stark verschiedene

---

[1]) A. 395, 132—134 (1913). [2]) Am. Soc. 123, 1 (1923).

[3]) Am. Soc. 123, 22 (1923).

[4]) Vgl. auch den Einfluß der Ringbildung auf das Drehungsvermögen. A. Werner, Lehrbuch der Stereochemie, S. 137.

[5]) Man vgl. in der folgenden Abhandlung damit: Methyl-isopropylphenäthylcyclohexanol.

Digitized by Google

Drehungen gefunden, aber sie waren beide linksdrehend. Es ist sehr auffallend, wie hier eine einzige homologe Verbindung mit ihrem Drehungsvorzeichen vollkommen aus der Reihe herausfällt. Eine starke Anomalie der Rotationsdispersion zeigt der *Aldehyd Myrtenal* (VII) (Nr. 14 der Tabelle). Wir haben hier eine Konjugation zweier Doppelbindungen, welche direkt auf das benachbarte asymmetrische Kohlenstoffatom einwirkt, eine Erscheinung, welche, wie schon oft beobachtet, zur Anomalie führen kann.

Ganz normale Rotationsdispersion finden wir bei dem *Keton Acetonylmyrtenyl* (VI) (Nr. 13 der Tabelle). Wie Phenylmyrtenyl besitzt dieser Körper dieselben Konstanten wie die Myrtenylester (oder wie Myrtenol selbst).

Was die Abhängigkeit der spezifischen Drehung von der Konstitution betrifft, so erreicht keine Verbindung die Drehung des Myrtenols selbst (das gleiche ist auch der Fall bei den Myrtenylestern). Bei den 3 aliphatischen Kohlenwasserstoffen nimmt die Drehung vom Methyl- zum Äthylderivat stark ab, was ja schon häufig beobachtet worden ist.[1]) Ebenso nimmt die Drehung vom Phenyl bis zum Phenäthyl beträchtlich ab. Was fast regelmäßig bei solchen homologen Reihen gefunden wurde, wird auch hier bestätigt: das Methylderivat dreht stärker als die entsprechende Phenylverbindung.

Eine Erklärung für die Erscheinung, daß sämtliche Ester des Myrtenols, auch die mit aromatischen Säuren, ganz normale Rotationsdispersion aufweisen, dürfte darin gefunden werden, daß wegen der ganz anderen Art der Bindung der Ketten an Sauerstoff die Spiralbildung in durchaus verschiedener Art verläuft. Zum Schlusse sei noch auf die Untersuchung des Lichtbrechungsvermögens des Äthylen- und Acetylenderivates im Vergleiche mit der Phenyl-äthylverbindung hingewiesen (vgl. nachstehende Exaltationstabelle). Der Sättigungsgrad wirkt sich sehr deutlich in der gesteigerten molekularen Exaltation aus.

[1]) **A. 402**, 152 (1914); **409**, 332 (1915).

Digitized by Google

Exaltationstabelle [1]).

	Molekulare Exaltation				Spezifische Exaltation			
	M_α	M_D	M_β	$H_\beta - H_\alpha$	M_α	M_D	M_β	$H_\beta - H_\alpha$
Phenyläthyl-myrtenyl .	+0,30	+0,30	+0,41	+0,16	+0,12	+0,12	+0,17	10,3%
Phenyläthy-lenmyrtenyl	+0,92	+0,94	—	—	+0,39	+0,40	—	—
Phenylacety-lenmyrtenyl	+2,14	+2,21	+2,64	+0,59	+0,91	+0,94	+1,12	37,1%

Experimenteller Teil.

Darstellung des reinen Myrtenols.

Als Rohmaterial diente eine Fraktion von französischem Myrten-Öl vom Siedep.$_{10}$ 95—105°.[2]) Das natürliche Öl hatte einen Estergehalt von 64 Proc. Die Verseifung geschah durch 1 stündiges Kochen mit einem Überschuß an 5n-methylalkoholischem Kaliumhydroxyd. Die Reinigung erfolgte nach Semmler und Bartelt.[3]) Nur wurde bei der Veresterung mit Phtalsäureanhydrid kein Lösungsmittel angewandt, sondern mit der gleichen Menge Phtalsäureanhydrid 5 Stunden auf 130° unter beständigem Rühren erwärmt. Dann goß man den dickflüssigen Brei in eine Schale und ließ unter Rühren erkalten. Nun wurde in Natriumcarbonat aufgelöst und mit Äther ausgeschüttelt. Aus der alkalischen Lösung wurde mit Salzsäure Phtalestersäure neben etwas Phtalsäure ausgefällt. Nach Semmler und Bartelt sollte die Estersäure durch Umkrystallisieren aus Benzin rein erhalten werden. Dies war uns aber nicht möglich, dagegen gelang eine Reinigung über das Calciumsalz. Die neutralisierte Lösung von myrtenylphtalsaurem Natrium aus 100 g Rohöl wurde auf 4 Liter verdünnt und mit einem kleinen Überschuß von Calciumchloridlösung unter Umrühren versetzt. Das weiße, amorphe Calciumsalz wurde abgesogen und mit Wasser ausgewaschen, das aus dem Salze mit Chlorwasserstoff isolierte Myrtenyl-

[1]) Bei der Berechnung der Molekularrefraktion wurde das Myrtenylradikal als $C_{10}H_{15}$ ⊢ eingesetzt und für den 4-Ring des Bicyclus, entsprechend dem liebenswürdigen Rate von Herrn Geh. Rat Prof. Dr. K. v. Auwers in Marburg, dem wir hiermit unsern verbindlichen Dank aussprechen, für M_α und M_D ein Inkrement von +0,45 bzw. +0,48 zugefügt. Bei M_β berechneten wir das Inkrement mit +0,50.

[2]) Wir konnten dieses Öl von der Soc. des Produits de Synthèse „Sopros", Mantes s./S. (Seine et Oise) beziehen.

[3]) B. 40, 1865 (1907).

Digitized by Google

		d_4^{20}	$[\alpha]_D^0$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	K	λ_0^2		$\lambda\alpha$	P.R.D.
						nach Drude-Akermann	Endglieder-formel		
1	Myrtenol	0,9763	+46,49	1,95	14,678	+0,0318	+0,0316	673,7	120,2
2	Dimyrtenyl.	0,9521	+13,79	1,54	6,4185	−0,1209	+0,1237	954,4	—
3	Methyl-Myrtenyl . . .	0,8697	+33,96	1,86	11,3795	+0,0114	+0,0110	705,6	75,4
4	Äthyl-Myrtenyl . . .	0,8662	+21,97	1,81	7,7342	−0,00496	−0,0045	731,5	—
5	Propyl-Myrtenyl . . .	0,8624	+21,63	1,82	7,4913	−0,00027	−0,00012	724,0	—
6	Phenyl-Myrtenyl. . .	0,9712	+29,48	1,95	9,3119	+0,0306	+0,0306	674,0	117,9
7	Benzyl-Myrtenyl . . .	0,9633	+16,18	1,85	5,4849	+0,0078	+0,0064	712,6	63,1
8	Phenäthyl-Myrtenyl I.	0,9575	−15,27	2,24	4,0868	+0,0803	+0,0799	601,3	170,4
9	Phenäthyl-Myrtenyl II.	0,9575	− 4,58	2,81	0,9792	+0,1314	+0,1288	544,9	197,6
10	Phenylpropyl-Myrtenyl . .	0,9522	+ 4,95	1,62	2,0994	−0,0822	−0,0760	871,2	—
11	Phenyläthylen-Myrtenyl . .	0,9683	+13,05	1,54	5,8792	−0,1066	−0,1025	944,2	—
12	Phenylacetylen-Myrtenyl . .	0,9896	+18,72	1,57	8,4001	−0,1045	−0,1078	920,0	—
13	Acetonyl-Myrtenyl . .	0,9516	+26,72	1,95	8,3767	+0,0323	+0,0321	672,3	120,7
14	Myrtenal	0,9898	+15,68	1,48	7,9969	−0,1685	−0,1715	1050,1	—

Digitized by Google

phtalat zeigte dann schon nach dem ersten Umkrystallisieren aus Benzin den Schmelzp. 109—110°, während nach Semmler und Bartelt der Schmelzpunkt des reinen Phtalates bei 114—115° liegt. Zur Gewinnung des Myrtenols wurde nach Zusatz eines geringen Überschusses 10 proc. Natronlauge mit Wasserdampf destilliert. Das rohe Myrtenol kochte zwischen 100 und 101_{11}°, schon nach dem ersten Fraktionieren mit einer kleinen Kolonne zeigte das Öl die Drehung $[\alpha]_D = 45{,}5—45{,}9°$, während das ganz reine Myrtenol $[\alpha]_D = 46{,}49°$ zeigt. Die Ausbeute an Myrtenol betrug 25 Proc. des verarbeiteten Rohöles.

Myrtenylbromid (II, R = Br).

12 g Myrtenol, gelöst in absolutem Äther, versetzte man tropfenweise mit 14 g Phosphortribromid und erwärmte nach beendigter Reaktion noch 1 Stunde auf dem Wasserbade zum Sieden. Dann wurde von der phosphorigen Säure abdekantiert und die ätherische Lösung vorsichtig mit Eiswasser (unter Aufsetzen eines Kühlers) durchgeschüttelt, dann mit Bicarbonat gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Das reine Myrtenylbromid siedet unter 9 mm Druck bei 93°. $[\alpha]_D = 32{,}31°$. Klare, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von unangenehmem, durchdringendem Geruch. Färbt sich auch im Dunkeln rasch gelb.

0,2795 g Subst.: 0,2445 g AgBr.

$C_{10}H_{15}Br$ Ber. Br 37,16 Gef. Br 37,23.

Einwirkung von Magnesium auf Myrtenylbromid. Dimyrtenyl (VIII).

Dieser Körper läßt sich bequem in einer Ausbeute von 80 Proc. erhalten, wenn man zu Magnesium in Äther trockenes Myrtenylbromid unter gelindem Erwärmen hinzutropfen läßt und schließlich noch 1 Stunde auf dem Wasserbade kocht. Nach der üblichen Aufarbeitung geht beim Destillieren des Reaktionsproduktes unter 10 mm Druck zunächst ein kleiner Vorlauf über, der hauptsächlich aus Pinen besteht, dann kommt von 170° an die Hauptfraktion. Nach mehrfachem Durchfraktionieren ist der Kohlenwasserstoff halogenfrei, er siedet von $173—174_{10}$° und bildet ein klares, farbloses Öl von schwach süßlichem, aromatischem Geruch.

0,1219 g Subst.: 0,3951 g CO_2, 0,1186 g H_2O. — 0,1264 g Subst.: 0,4108 g CO_2, 0,1256 g H_2O.

Digitized by Google

$C_{20}H_{30}$	Ber.	C 88,81	H 11,19
	Gef.	„ 88,42, 88,66	„ 10,89, 11,12.

Polarisation im 0,5 dm-Rohr bei 20°. $d_4^{20} = 0{,}9521$.

	C	Na	Hg		F
A.E.	6563	5893	5463	5086	4861
	0	0	0	0	0
α	+ 5,518	6,566	7,372	8,175	8,480
$[\alpha]$	+11,593	13,793	15,487	17,174	17,814

Methylmyrtenyl (II, R = CH_3).

Zu einer aus 28,5 g Methyljodid, 150 g Äther und 4,8 g Magnesiumspänen hergestellten Lösung von Magnesiummethyljodid, welche unter Luftabschluß von kleinen Mengen unverbrauchten Metalls abdekantiert worden war, ließ man langsam Myrtenylbromid hinzutropfen und zwar so, daß auf 2 Mol.-Gew. Methyljodid 1 Mol.-Gew. Bromid kam. Die Reaktion verläuft nach kurzem Anwärmen lebhaft spontan weiter, bis alles Bromid zugefügt ist, dann wird noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Das nach der üblichen Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt wurde zunächst unter gewöhnlichem Druck fraktioniert (730 mm). Von 175—185° gingen 11 g einer farblosen Flüssigkeit über, welche sich als halogenhaltig erwies, Rückstand war 1 g gelbes, weiches Harz. Durch Fraktionieren allein ließ sich die Substanz nicht halogenfrei erhalten. Deswegen wurde sie unter einem Druck von 62 mm über einigen Stückchen metallischen Natriums destilliert, wobei die Hauptmenge, 8,9 g, von 95,5—96,5° überging. Der Körper war jetzt halogenfrei. Nach mehrmaligem Fraktionieren, wobei immer ein kleiner Vor- und Nachlauf abgetrennt wurde, zeigte er eine konstante Drehung. Er siedet in reinster Form unter 62 mm Druck bei 95,5—96° und bildet eine leicht bewegliche, klare, farblose Flüssigkeit von scharfem, pinenartigem Geruch

0,1191 g Subst.: 0,3834 g CO_2, 0,1323 g H_2O.

$C_{11}H_{18}$	Ber.	C 87,92	H 12,08
	Gef.	„ 87,80	„ 12,15.

Digitized by Google

Polarisation im 0,5 dm-Rohr bei 20°. $d_4^{20} = 0{,}8697$.

	C	Ca	Na	Hg(E)	Cu	F
A.E.	6563	6162	5893	5460,7	5105,6	4861
	0	0	0	0	0	0
α	+11,788	13,410	14,767	17,285	19,853	21,961
$[\alpha]$	+27,109	30,840	33,962	39,750	45,655	50,503

Äthylmyrtenyl (II, R = C_2H_5).

Äthylmyrtenyl wurde genau in derselben Weise mit Äthylmagnesiumbromid und Myrtenylbromid dargestellt wie die Methylverbindung. Auf 1 Mol Myrtenylbromid kamen 2 Mol des Magnesiumsalzes. Das in einer Ausbeute von 84,5 Proc. der Theorie entstandene rohe Derivat konnte durch Destillieren über Natrium vollkommen halogenfrei erhalten werden. Leicht bewegliche, stark lichtbrechende klare Flüssigkeit. Siedep.$_{10}$ 73—73,5°.

0,0588 g Subst.: 0,1884 g CO_2, 0,0638 g H_2O. — 0,2032 g Subst.: 0,6522 g CO_2, 0,2204 g H_2O.

$C_{12}H_{20}$	Ber. C 87,72	H 12,28	
	Gef. „ 87,41, 87,56	„ 12,14, 12,14.	

Polarisation im 0,5 dm-Rohr bei 20°. $d_4^{20} = 0{,}8663$.

	C	Na	Hg		F
A.E.	6563	5823	5463	5086	4861
	0	0	0	0	0
α	+ 7,683	9,516	11,041	12,884	13,886
$[\alpha]$	+17,738	21,970	25,492	29,746	32,060

n-Propylmyrtenyl (II, R = C_3H_7).

Das ebenso wie die vorhergehenden Körper dargestellte, in einer Ausbeute von 81 Proc. d. Th. erhaltene Propylderivat kochte nach dem Fraktionieren über Natrium unter 10 mm von 88—89°. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, Geruch an Pinen erinnernd.

0,1040 g Subst.: 0,3342 g CO_2, 0,1143 g H_2O. — 0,1031 g Subst.: 0,3305 g CO_2, 0,1138 g H_2O. — 0,2558 g Subst.: 0,8221 g CO_2, 0,2825 g H_2O.

$C_{13}H_{22}$	Ber. C 87,55	H 12,45	
	Gef. „ 87,67, 87,45 87,65	„ 12,30, 12,35, 12,36.	

Polarisation im 0,5 dm-Rohr bei 20°. $d_4^{20} = 0{,}8624$.

	C	Ca	D	Hg(E)	Cu	F
A.E.	6563	6162	5893	5460,7	5105,6	4861
	0	0	0	0	0	0
α	+ 7,481	8,483	9,328	10,838	12,376	13,639
$[\alpha]$	+17,349	19,673	21,632	25,134	28,701	31,631

Digitized by Google

Phenylmyrtenyl (II, R = C_6H_5).

11 g Brombenzol, 1,9 g Magnesium wurden in 80 g Äther miteinander in Reaktion gebracht. Zu dieser Lösung ließ man langsam 10 g Myrtenylbromid tropfen. Ist die Reaktion durch gelindes Erwärmen eingeleitet, so verläuft sie dann ohne Wärmezufuhr bis zu Ende. Schließlich wurde eine Stunde auf dem Wasserbade gekocht. Neben einem unbedeutenden Vorlauf und Nachlauf wurden 9,35 g eines von 138—141° bei 12 mm Druck siedenden Öles erhalten, das, weil etwas halogenhaltig, über Natrium destilliert werden mußte. Das Ergebnis waren 6,6 g ganz reines Produkt, ein farbloses, ziemlich leicht flüssiges Öl von aromatischem, angenehmem Geruch, nicht ganz leicht löslich in Alkohol.

0,1009 g Subst.: 0,3341 g CO_2, 0,0848 g H_2O.

$C_{16}H_{20}$	Ber.	C 90,50	H 9,50
	Gef.	„ 90,33	„ 9,41.

Polarisation im 0,5 dm-Rohr bei 20°. $d_4^{20} = 0{,}9712$.

	C	Ca	D	Hg(E)	Cu	F
A.E.	6563	6162	5893	5460,7	5105,6	4861
	0	0	0	0	0	0
α	+11,292	12,928	14,318	16,907	19,663	21,965
$[\alpha]$	+23,256	26,624	29,486	34,819	40,495	45,234

Benzylmyrtenyl (II, R = $C_6H_5CH_2$).

Aus 15,3 g Benzylchlorid, 2,75 g Magnesium in 100 ccm Äther wurde das Grignardsalz dargestellt, wobei unter Eiskühlung gearbeitet wurde, um die Bildung von Diphenyläthan nach Möglichkeit zu unterdrücken. Zu der sorgfältig vom Magnesium abdekantierten Lösung ließ man 16 g Myrtenylbromid tropfen, die Reaktion war lebhaft bis zum Ende. Neben einem 3,0 g betragenden Vorlauf wurden unter 9 mm Druck 16,3 g Hauptfraktion erhalten vom Siedep. 140—148°. Das Produkt war halogenfrei, doch mußte noch 4 mal sorgfältig fraktioniert werden, bis eine unter 10 mm Druck von 151—152° konstant siedende Substanz erhalten werden konnte. Ziemlich leicht flüssiges, farbloses Öl, Geruch schwach süßlich, etwas an Benzaldehyd erinnernd.

0,1516 g Subst.: 0,5034 g CO_2, 0,1302 g H_2O. — 0,1448 g Subst.: 0,4786 g CO_2, 0,1245 g H_2O.

$C_{17}H_{22}$	Ber.	C 90,19	H 9,81
	Gef.	„ 90,59, 90,17	„ 9,61, 9,62.

Polarisation im 0,5 dm-Rohr bei 20°. $d_4^{20} = 0{,}9633$.

	C	Ca	D	Hg(E)	Cu	F
A.E.	6563	6162	5893	5460,7	5105,6	4861
	0	0	0	0	0	0
α	+ 6,248	7,093	7,794	9,116	10,4565	11,532
$[\alpha]$	+12,972	14,726	16,182	18,927	21,710	23,943

Digitized by Google

Phenyl-äthylmyrtenyl (II, R = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2$).

10,8 g Phenyl-äthylbromid[1]), 1,6 g Magnesiumspäne und 80 ccm Äther, zu der Lösung des Magnesiumsalzes ließ man 10 g Myrtenylbromid langsam zutropfen. Die nach dem Anwärmen eingetretene spontane Reaktion war lebhaft und dauerte bis zum Ende der Reaktion. Das Hauptprodukt der Synthese war ein unter 10 mm Druck von 165,5—168° überdestillierendes Öl (9,7 g). Nach dem Destillieren über Natrium war der Körper halogenfrei geworden und kochte dann unter 10 mm Druck von 166—167°. Schwach aromatisch riechendes, klares Öl, in Alkohol nicht ganz leicht löslich.

0,1524 g Subst.: 0,5028 g CO_2, 0,1262 g H_2O. — 0,1472 g Subst.: 0,4841 g CO_2, 0,1319 g H_2O.

$C_{18}H_{24}$	Ber. C 89,93	H 10,07	
	Gef. „ 90,01, 89,72	„ 9,27, 9,80.	

Polarisation I im 0,5 dm-Rohr bei 20°. $d_4^{20} = 0{,}9574$.

	C	Na	Hg		F
A.E.	6563	5893	5463	5086	4861
	0	0	0	0	0
α	− 5,595	7,313	8,963	11,188	12,550
$[\alpha]$	−11,687	15,276	18,723	23,370	26,216

Mit Rücksicht auf das überraschende Verhalten des Körpers in optischer Beziehung (l-Drehung) wurde die Substanz noch einmal synthetisiert, wobei aus 15 g Myrtenylbromid 10,7 g des reinen, sorgfältig fraktionierten Körpers (Präp. II) erhalten wurden. Siedep. bei 10,5 mm 167,5—168°.

0,13825 g Subst.: 0,4570 g CO_2, 0,1223 g H_2O. — 0,1777 g Subst.: 0,5863 g CO_2, 0,1567 g H_2O.

$C_{18}H_{24}$	Ber. C 89,93	H 10,07
	Gef. „ 90,18, 90,01	„ 9,90, 9,87.

Der Körper wurde nochmals über Natrium destilliert und polarisiert.

Polarisation von II im 0,5 dm-Rohr bei 20°. $d_4^{20} = 0{,}9574$.

	C	Ca	D	Hg(E)	Cu	F
A.E.	6563	6162	5893	5460,7	5105,6	4861
	0	0	0	0	0	0
α	−1,566	1,871	2,192	2,841	3,648	4,3985
$[\alpha]$	−3,271	3,9082	4,5787	5,9343	7,620	9,1877

[1]) Rupe u. Wolfsleben, A. **395**, 111 (1913).

Digitized by Google

Refraktion von II. $t = 20°$, $d_4^{20} = 0{,}9574$.
(Großes Pulfrichsches Refractometer, Prisma 1b.)

		M_α	M_D	M_β	$H_\beta - H_\alpha$
$n_\alpha = 1{,}52715$	gef.	77,14	77,63	78,85	1,71
$n_D = 1{,}53116$	ber.	76,84	77,33	78,44	1,55
$n_\beta = 1{,}54119$	EM	+0,30	+0,30	+0,41	+0,16
	EΣ	+0,12	+0,12	+0,17	10,3 %

Phenyl-propyl-myrtenyl (II, $R = C_6H_5CH_2.CH_2.CH_2$).

20,8 g Phenylpropylbromid[1]), 2,5 g Magnesium, 100 ccm Äther und 15 g Myrtenylbromid wurden miteinander in Reaktion gebracht. Die Reaktion verlief nach dem Anwärmen auf 30° etwas träge und kam nach einer halben Stunde zum Stillstand. Darauf wurde noch 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Neben einem 4 g betragenden Vorlauf erhielten wir 17,5 g eines unter 9 mm von 171—180° siedenden Körpers. Nach zweimaliger Destillation war er halogenfrei und zeigte im 0,5 dm-Rohr die optische Drehung $\alpha_D + 2{,}41°$. Nach mehrfach wiederholter Destillation, wobei größere Vor- und Nachläufe abgetrennt wurden, lag ein Produkt vor, das unter 10 mm Druck von 182,5—183,5° kochte und die Drehung $\alpha_D + 2{,}36°$ zeigte. Nahezu farbloses Öl, Geruch an Hyazinthen erinnernd. In kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich.

0,1596 g Subst.: 0,5259 g CO_2, 0,1446 g H_2O. — 0,1633 g Subst.: 0,5398 g CO_2, 0,1490 g H_2O.

$C_{19}H_{26}$	Ber. C 89,69	H 10,31	
	Gef. „ 89,89, 89,68	„ 10,14, 10,21.	

Polarisation im 0,5 dm-Rohr bei 20°. $d_4^{20} = 0{,}9522$.

	C	Ca	Na	Hg	Cu	F
A.E.	6563	6162	5893	5460,7	5105,6	4861
	0	0	0	0	0	0
α	+1,917	2,168	2,360	2,641	2,931	3,103
$[\alpha]$	+4,026	4,555	4,957	5,547	6,156	6,517

Phenyl-äthylen-myrtenyl (IV).

Zur Gewinnung des Phenyläthylenderivates mußten wir von dem nachher zu beschreibenden *Phenyl-acetylen-myrtenyl* ausgehen, welches nach der von uns schon mehrfach benutzten vorzüglichen Methode von Straus[2]) redu-

[1]) Rupe u. Bürgin, B. 43, 177 (1910).

[2]) A. 342, 190 u. 238 (1905). Wir haben zahlreiche Versuche ausgeführt, den Körper aus ω-Bromstyrol-Magnesium und Myrtenylbromid

Digitized by Google

ziert wurde. — 10 g reines Phenyl-acetylen-myrtenyl wurden rückfließend in einer Mischung von 100 ccm Alkohol und 10 ccm Wasser 75 Stunden lang gekocht. Während dieser Zeit gab man 4 mal 10 g frisch bereitetes Zink-Kupferpaar zu, gegen den Schluß der Reaktion mußte man noch 20 ccm Alkohol zufügen. Der Alkohol wurde dann unter Benutzung eines Linnemannschen Aufsatzes größtenteils abdestilliert, der Kolbenrückstand sorgfältig mit Äther extrahiert, ebenso wurde der Zinkschlamm mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Beim Destillieren unter 9,5 mm Druck wurde als Hauptprodukt eine Fraktion von 166—168° erhalten. Da sie aber noch zinkhaltig war, wurde sie rasch mit verdünnter kalter Schwefelsäure durchgeschüttelt und dann mit Soda gewaschen. Nach 3 maligem Durchfraktionieren wurde ein Präparat gewonnen, welches unter 10 mm Druck von 167,5 bis 168,5° überdestillierte. Klares, farbloses, geruchloses Öl.

0,1558 g Subst.: 0,5141 g CO_2, 0,1320 g H_2O. — 0,1421 g Subst.: 0,4687 g CO_2, 0,1179 g H_2O.

$C_{18}H_{22}$	Ber. C 90,69	H 9,31	
	Gef. „ 90,02, 89,98	„ 9,48, 9,29.	

Polarisation im 0,5 dm-Rohr bei 20°. $d_4^{20} = 0{,}9683$.

	C	Na	Hg		F
A.E.	6563	5893	5463	5086	4861
	0	0	0	0	0
α	+ 5,258	6,318	7,068	7,861	8,110
$[\alpha]$	+10,860	13,050	14,599	16,238	16,751

Refraktion. $t = 20°$, $d_4^{20} = 0{,}9683$.

		M_α	M_D
$n_\alpha = 1{,}54074$	gef.	77,26	77,81
$n_D = 1{,}54534$	ber.	76,34	76,87
	E.M.	+0,92	+0,94
	$E\Sigma$	+0,39	+0,40

---

darzustellen. Das war aber nicht möglich, weil es nicht gelang, den gesuchten Körper von dem immer als Hauptprodukt entstandenen trans-Diphenyl-butadien abzutrennen.

Digitized by Google

Phenyl-acetylen-myrtenyl (III).

Phenylacetylen wurde nach der von Rupe und Rinderknecht[1]) ausgearbeiteten Vorschrift von Hessler[2]) dargestellt. Siedepunkt bei $72—73_{80}^{0}$. Phenyl-acetylen-magnesiumbromid wurde in bekannter Weise erhalten durch Eintropfenlassen von 7,12 g Phenylacetylen zu einer Lösung von Äthylmagnesiumbromid aus 9,65 g Äthylbromid, 1,9 g Magnesium und 50 ccm Äther. Zu der auf Zimmertemperatur abgekühlten Lösung von 2 Mol Phenyl-acetylen-magnesiumbromid ließ man 18 g Myrtenylbromid zutropfen (2 Mol Magnesiumsalz auf 1 Mol Bromid). Nach kurzem Anwärmen verläuft die Reaktion spontan bis zu Ende, worauf noch 5 Stunden auf dem Wasserbade gekocht wurde. Bei der Destillation unter 12,5 mm Druck wurde von 53—180° ein 3 g betragender Vorlauf erhalten, bestehend aus Phenylacetylen, Myrtenylbromid und Dimyrtenyl (diese Zahlen gelten für einen Ansatz von 10 g Myrtenylbromid), von 182—186° gingen 6,65 g eines dickflüssigen gelben Öles über. Bei Verwendung größerer Mengen konnten die Ausbeuten an Rohprodukt bis 95 Proc. gebracht werden. Nach mehrfachem Destillieren durch eine mit Raschigringen gefüllte Kolonne konnte der Körper vollkommen halogenfrei erhalten werden. Er kochte von 177,5—178,5°/10 mm und bildete ein gelbliches Öl. Zur vollkommenen Reinigung wurde der Kohlenwasserstoff im Hochvakuum destilliert. Beim Vakuum des erlöschenden Kathodenlichtes wurde zunächst ein Vorlauf von 85—89° abgetrennt und darauf eine Hauptfraktion gewonnen vom Siedep. 89—90°. Ziemlich dickflüssiges, gelbliches Öl von süßlichem Geruch. Die Substanz polymerisiert sich bald beim Aufbewahren auch im Dunkeln, so daß bei späterer Destillation beträchtliche Harzmengen zurückbleiben.

0,1754 g Subst.: 0,5851 g CO_2, 0,1317 g H_2O. — 0,2862 g Subst.: 0,9553 g CO_2, 0,2201 g H_2O.

$C_{18}H_{20}$	Ber. C 91,46	H 8,54
	Gef. „ 91,00, 91,06	„ 8,40, 8,61.

[1]) A. **442**, 66 (1925). [2]) Am. Soc. **44**, 425 (1922).

Digitized by Google

Polarisation im 0,5 dm-Rohr bei 20°. $d_4^{20} = 0{,}9896$.

	C	Na	Hg	Cu	F
A.E.	6563	5893	5463	5086	4861
	0	0	0	0	0
α	+ 7,710	9,265	10,4115	11,5825	12,0805
$[\alpha]$	+15,582	18,725	21,041	23,408	24,415

Refraktion. $t = 20°$. $d_4^{20} = 0{,}9896$.

		M_α	M_D	M_β	$H_\beta - H_\alpha$
$n_\alpha = 1{,}55804$	gef.	76,94	77,54	79,12	2,18
$n_D = 1{,}56336$	ber.	74,80	75,33	76,48	1,59
$n_\beta = 1{,}57735$	E.M.	+2,14	+2,21	+2,64	+0,59
	E.Σ	+0,91	+0,94	+1,12	37,1%

Myrtenyl-acetessigester (V).

Zu 19,5 g Acetessigester, vermischt mit 100 ccm Äther, fügten wir eine Lösung von 4 g Natrium in 130 ccm Alkohol. Dann ließen wir 21,5 g Myrtenylbromid ziemlich rasch hinzufließen und kochten dann noch 3 Stunden lang auf dem Wasserbade, wobei beständig gerührt wurde, um das heftige Stoßen zu verhindern. Nun wurde der Äther unter Benutzung eines Linnemannschen Aufsatzes abgedampft, worauf nochmals eine Stunde gekocht wurde. Dann destillierten wir wiederum mit einer Kolonne den größten Teil des Alkohols ab und extrahierten den Rückstand gründlich mit Äther. Nach der üblichen Aufarbeitung destillierten wir unter 12 mm Druck. Von 65—120° gingen 4,1 g Acetessigester und Myrtenylbromid über, von 155—163° 16,1 g der Hauptfraktion, von 163—165° 1,1 g eines gelblichen Nachlaufes. Nach mehrmaligem Durchfraktionieren besaß der reine, halogenfreie Myrtenylacetessigester den Siedepunkt 162—163,5°/11 mm. Er bildet ein farbloses, stark lichtbrechendes, angenehm fruchtartig und nach Cedernholz riechendes Öl. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

0,1375 g Subst.: 0,3670 g CO_2, 0,1126 g H_2O.

$C_{16}H_{24}.O_3$	Ber. C 72,67	H 9,15
	Gef. „ 72,80	„ 9,16.

Schüttelt man den Ester mit Natronlauge, so scheidet sich bald das ziemlich schwer lösliche Natriumsalz ab.

Digitized by Google

Semicarbazon. Das Semicarbazon dieses Ketoesters scheidet sich schnell krystallinisch ab, wenn man zur Lösung des Esters in wenig Alkohol eine konz. Lösung von Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat setzt. Nach zweitägigem Stehen vermischt man mit Wasser, das Semicarbazid fällt zunächst wachsartig aus, um jedoch bald krystallin zu werden. Man krystallisiert aus Alkohol um und erhält glänzende, farblose, vom Krystallisationszentrum aus strahlenförmig anschießende feine Nadeln. Schmelzp. 122,2°. Ausbeute theoretisch.

0,1398 g Subst.: 17,0 ccm N_2 (736 mm, 14°).

$C_{17}H_{27}O_3N_3$ Ber. N 13,08 Gef. N 13,06.

Aus dem Semicarbazon wurde durch Wasserdampfdestillation unter Zusatz von Oxalsäure der reine Ester gewonnen.

Homomyrtenylmethylketon (VI).

10 g des Esters, vermischt mit 50 ccm Alkohol und 90 ccm 10-proc. Natronlauge, erhitzte man 1 Stunde lang auf siedendem Wasserbade. Nun wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, ausgeäthert, der Äther mit Natriumbicarbonatlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Zur weiteren Reinigung wurde das rohe Keton in das *Semicarbazon* verwandelt, das in quantitativer Ausbeute erhalten wurde. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildete es seidenglänzende, farblose, dünne, mehrere Millimeter lange Nädelchen vom Schmelzp. 173°.

0,1970 g Subst.: 29,40 ccm N_2 (736 mm, 16°).

$C_{14}H_{23}ON_3$ Ber. N 16,86 Gef. N 16,76.

Die Spaltung des Semicarbazons geschah vermittelst Oxalsäure und Wasserdampfdestillation. Das ganz reine Keton siedet von 127—129°/12,5 mm. Farbloses Öl von angenehmem, frischem, an Cedern erinnerndem Geruch.

0,1203 g Subst.: 0,3571 g CO_2, 0,1103 g H_2O.

$C_{13}H_{20}O$ Ber. C 81,18 H 10,49
Gef. „ 80,98 „ 10,26.

Polarisation. 0,5 dm-Rohr bei 20° $d_4^{20} = 0{,}9516$.

	C	Ca	D	Hg(E)	Cu	F
A.E.	6563	6162	5893	5460,7	5105,6	4861
	0	0	0	0	0	0
α	+ 9,976	11,444	12,713	15,027	17,453	19,473
$[\alpha]$	+ 20,967	24,052	26,719	31,583	36,682	40,922

Digitized by Google

Myrtenal (VII).

Der Aldehyd *Myrtenal* wurde seinerzeit schon von Semmler und Bartelt dargestellt durch Oxydation von Myrtenol mit Chromsäure. Wir hielten uns im wesentlichen an diese Vorschrift und modifizierten sie nur insofern, als wir zur Beendigung der Reaktion nicht 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmten, sondern über Nacht bei Zimmertemperatur stehen ließen. Wir erhielten so ein Rohprodukt von 84 Proc. der Theorie Ausbeute vom Siedep. 93—101° unter 12 mm Druck. Die Substanz war aber noch sehr unrein und mußte zunächst über das Semicarbazon gereinigt werden. Die Ausbeute an diesem ließ sehr zu wünschen übrig. Aus 10,4 g des rohen Aldehydes entstanden 8 g Semicarbazon, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol seidenglänzende, weiße, feine Nadeln bildete, welche den von Semmler und Bartelt angegebenen Schmelzpunkt von 229—230° hatten. Die Spaltung des Semicarbazons erfolgte glatt mit Phtalsäureanhydrid und Wasserdampfdestillation. Der noch mehrfach destillierte ganz reine Aldehyd kochte bei 91,75—92°/12,5 mm. Farbloses, ziemlich flüchtiges Öl, von frischem, an Zimtaldehyd erinnernden Geruch. An der Luft verharzt der Aldehyd rasch.

0,2736 g Subst.: 0,7948 g CO_2, 0,2236 g H_2O. — 0,1380 g Subst.: 0,4015 g CO_2, 0,1157 g H_2O.

$C_{10}H_{14}O$	Ber.	C 79,94	H 9,40
	Gef.	„ 79,25, 79,37	„ 9,15, 9,38.

Polarisation. Im 0,5 dm-Rohr bei 20° d_4^{20} = 0,9898.

	C	Ca	D	Hg(E)	Cu	F
A.E.	6563	6162	5893	5460,7	5105,6	4861
	0	0	0	0	0	0
α	+ 6,457	7,298	7,761	8,648	9,267	9,535
$[\alpha]$	+ 13,046	14,746	15,682	17,475	18,724	19,265

Die nicht ganz befriedigend stimmenden Analysenzahlen rühren zweifellos davon her, daß trotz sorgfältigstem Arbeiten der Körper Gelegenheit hatte, sich etwas zu oxydieren.

Digitized by Google

Versuch zur Berechnung der Anomalie der Rotationsdispersion;

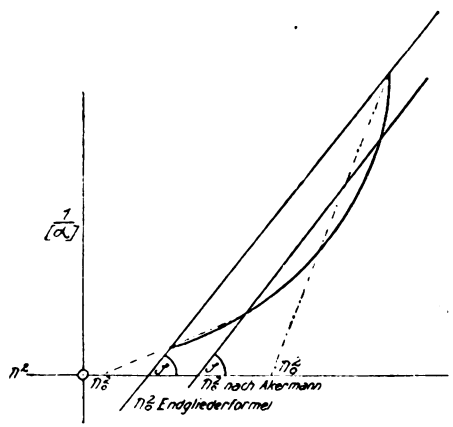
von *Karl Schäfer.*

Zweigliederformel oder Endgliederformel.

Lowry und Dickson[1]) bezeichnen als komplexe Anomalie das Auftreten einer Kurve an Stelle einer Geraden beim Auftragen von $1/[\alpha]$ als Ordinate über λ^2 als Abszisse. Für unsere Betrachtungen war es von Wichtigkeit, daß der Schnittpunkt der von Lowry und Dickson für normale Körper angegebenen Geraden mit der Abszisse dem nach der Akermannschen Formel[2]) errechneten λ^2_0 entspricht, wie aus den Arbeiten von H. Rupe und A. Akermann[2]) hervorgeht.

Da eine Gerade durch 2 Punkte gegeben ist, so wird das λ^2_0 bei einem normalen Körper sich aus zwei beliebigen $[\alpha]$ bzw. $1/[\alpha]$ berechnen lassen, d. h. beim normalen Körper wird das λ^2_0, berechnet nach Akermann, mit dem λ^2_0 berechnet aus 2 Drehwerten, innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen müssen.

Greift man 2 Punkte bzw. zwei $[\alpha]$ aus der Kurve eines Körpers mit anormaler Rotationsdispersion heraus und berechnet nach ihnen auf Grund der beim normalen Körper gemachten Überlegung das λ^2_0, so werden die aus den möglichen 2 Punkten berechneten λ^2_0 stets mehr oder weniger voneinander abweichen müssen, und so durch ihre absolute Differenz ein Bild der Größe der Anomalie der betreffenden Substanz geben können. Schematisch läßt sich das Gesagte ungefähr folgendermaßen skizzieren:



Diese Zeichnung soll folgendes wiedergeben: Obgleich die Drehungswinkel auf einer Kurve liegen, so bedeutet doch das geo-

[1]) Soc. 107, 1174 (1915). [2]) A. 420, 57 (1919).

Digitized by Google

metrische Bild von λ^2_0, wenn es aus sämtlichen $[\alpha]$ berechnet ist, eine Gerade. Dasselbe ist der Fall, wenn λ^2_0 aus den beiden Endgliedern $[\alpha]_F$ und $[\alpha]_C$ berechnet wird. Ist die Rotationsdispersion eine vollkommen normale, so werden die beiden Linien zusammenfallen, bei Anomalie aber eine Differenz auf der Abszisse ergeben.

Berechnung des λ^2_0 aus zwei Punkten (Zweigliederformel):

Nach der Akermannschen Formel berechnet sich λ^2_0 aus $6[\alpha]$ zu:

$$\lambda^2_0 = \frac{[\alpha]_C \cdot \lambda^2_C + [\alpha]_{Ca} \cdot \lambda^2_{Ca} + [\alpha]_D \cdot \lambda^2_D - \{[\alpha]_{Cu} \cdot \lambda^2_{Cu} + [\alpha]_{Hg} \cdot \lambda^2_{Hg} + [\alpha]_F \cdot \lambda^2_F\}}{[\alpha]_C + [\alpha]_{Ca} + [\alpha]_D - \{[\alpha]_{Cu} + [\alpha]_{Hg} + [\alpha]_F\}}$$ [1]),

für *zwei* Punkte x und y demnach zu:

$$\lambda^2_0 = \frac{[\alpha]_x \lambda^2_x - [\alpha]_y \cdot \lambda^2_y}{[\alpha]_x - [\alpha]_y},$$

einer Formel, die auch direkt durch Division zweier vereinfachten Drudeschen Gleichungen für zwei verschiedene $[\alpha]$ zu berechnen ist. Um die Berechnung möglichst zu vereinfachen, haben wir willkürlich in vorliegenden Arbeiten als 2 Punkte $[\alpha]_F$ und $[\alpha]_C$ gewählt und vergleichen das daraus berechnete λ^2_0 mit dem nach Akermann ermittelten λ^2_0 aus 6 Linien (Farben). Im Falle anomaler Rotationsdispersion werden die beiden λ^2_0, da das eine einen Extremwert darstellt, das andere einen Mittelwert, voneinander abweichen müssen. Bei normal dispergierenden Körpern werden die beiden λ^2_0 miteinander identisch sein.

Da $[\alpha]_F/[\alpha]_C = q$ den Dispersionsquotienten darstellt, so ergibt sich durch diesen speziellen Fall für die Zweigliederformel das vereinfachte Bild:

$$\lambda^2_0 = \frac{q \cdot \lambda^2_F - \lambda^2_C}{q - 1} \quad \textit{Endgliederformel.}$$

Wir haben letztere Formel an verschiedenen normal und anomal dispergierenden Körpern geprüft und gefunden, daß die absolute Differenz des nach der Endgliederformel berechneten λ^2_0 und des nach der Akermannschen Formel ermittelten λ^2_0 bei Anomalie stets viel größer denn $10^{-3}.1$ ist, normal dispergierende Körper in der Regel Werte bis $10^{-3}.1$, in vielen Fällen aber auch bedeutend kleinere Differenzen aufweisen. Da das bisherige Material eine definitive Entscheidung noch nicht zuläßt, bezeichnen wir vorläufig Körper mit einer Abweichung von *0 bis $10^{-3}.1$ als normal.*

Wie F. Bürki[2]) mit der von ihm aufgestellten Exponentialfunktion die Berechtigung des von H. Rupe[3]) aufgestellten Begriffes

[1]) Modifiziert durch F. Bürki (vgl. Diss. E. Kambli, Basel 1926).
[2]) Helv. **7**, 759 (1924). [3]) A. **409**, 341 (1915).

Digitized by Google

der relativen Anomalie darlegen konnte, und dieser Funktion deshalb gegenüber den bisherigen Rechnungsmethoden eine größere Genauigkeit und Empfindlichkeit zugeschrieben werden muß, so möchten wir ebenfalls an Hand dieser Gleichung die Endgliederformel prüfen.

Pulegon und der in einer noch nicht veröffentlichten Arbeit neu dargestellte Körper *Pulegylmethylketon* zeigen nach Lowry und Dickson beide nahezu gerade Linien; die Körper müssen demnach beide normal dispergieren.

Vergleichen wir die beobachteten Werte (gef.) mit den nach F. Bürki berechneten (ber.), so ergeben sich für die einzelnen Linien folgende Werte:

Pulegon:

A.E. Linie	6563 C	6162 Ca	5893 D	5460,7 Hg	5105,6 Cu	4861 F
gef.	+ 16,88	+ 19,96	+ 22,87	+ 29,28	+ 37,80	+ 46,90
ber.	+ 16,48	+ 20,08	+ 23,13	+ 29,92	+ 38,08	+ 45,84

Pulegylmethylketon:

A.E. Linie	6563 C	6162 Ca	5893 D	5460,7 Hg	5105,6 Cu	4861 F
gef.	+ 31,24	+ 36,18	+ 40,48	+ 48,74	+ 57,86	+ 65,82
ber.	+ 31,26	+ 36,30	+ 40,42	+ 48,78	+ 57,86	+ 65,80

Aus neueren Arbeiten von V. Grignard und J. Savard[1]) geht hervor, daß Pulegon nicht einheitlich ist, daß dagegen ein über die Bisulfitverbindung gereinigtes Pulegon optisch einheitlich wird. Nach der Bürkischen Formel (ber.) zeigt Pulegon eine nicht ganz normale Rotationsdispersion, während das Pulegylmethylketon, das aus Pulegensäure dargestellt wurde, sich vollkommen normal verhält. Den Beweis für diese Behauptung finden wir in der Tatsache, daß die Differenzen der λ^2_0 nach Akermann und der Endgliederformel für Pulegon $10^{-3} \cdot 1{,}9$, für Pulegylmethylketon $10^{-3} \cdot 0{,}2^6$ betragen:

Name	$[\alpha]_D$	λ^2_0	λ^2_0
Pulegon	+ 22,87	Akermann 0,1266	Endgl. 0,1285
Pulegylmethylketon	+ 40,48	„ 0,06088	Endgl. 0,06062

[1]) C. r. **181**, 589 (1925) und **182**, 422 (1926).

Digitized by Google

Tabelle 1.

Name	$[\alpha]_D$	λ_0^2 Akermann	λ_0^2 Endgliederformel	Differenzen $10^{-3}\,x$
3-Methyl-cyclo-hexyliden-acetaldehyd[1]	132,91	0,0644	0,0645	0,5
3-Acetyl-camphan[5]	82,14	0,0569	0,0574	0,5
3-Methyl-cyclo-hexanolmethylketon[1]	4,58	0,1160	0,1163	0,3
α-Phenylzimtsäurementhylester[4]	53,84	0,0269	0,0264	0,5
2-Methyl-5-isopropyl-äthyl-cyclo-hexanol[1]	−21,10	0,0419	0,0419	0,0
Pulegensäure[2]	48,18	0,0597	0,0591	0,6
Pulegylmethylketon[2]	40,48	0,0608	0,0606	0,2
Benzoesaures Myrtenol[3]	36,67	0,0339	0,0340	0,1
Hydrozimtsaures Myrtenol[3]	26,30	0,0346	0,0347	0,1
Phenylessigsaures Myrtenol[3]	25,68	0,0291	0,0297	0,4
Buttersaures Myrtenol[3]	34,13	0,0342	0,0346	0,4
Capronsaures Myrtenol[3]	30,30	0,0357	0,0354	0,3
Crotonsaures Myrtenol[3]	40,97	0,0359	0,0354	0,5
Phenylborneol[4]	20,43	0,0376	0,0378	0,2
Phenylcampher[4]	180,45	0,0574	0,0576	0,2

Tabelle 2.

3-Acetyl-camphan[5]	9,89	0,1315	0,5566	425,1
Diphenylmethylencampher[3]	242,99	0,0139	0,0195	5,6
2-Methyl-5-isopropyl-cyclo-hexanolmethylen[1]	− 21,59	−0,0281	−0,0322	4,1
Bornylenäthylketon[5]	−148,51	0,0018	0,0000	1,8
Bornylenmethylketon[5]	−148,66	−0,0115	−0,0136	2,1
Benzalpulegon[2]	− 32,20	0,0658	0,0635	2,3
Pulegon[2]	22,87	0,1266	0,1285	1,9
Phenyloxycampher[4]	7,96	−0,6206	−0,6944	73,8

[1] Körper aus: E. Kambli, Diss. Basel, 1926.
[2] „ „ : K. Schaefer, Diss. Basel, 1927.
[3] „ „ : H. Rupe, A. **409**, 327 (1915).
[4] „ „ : A. Wisz, Diss. Basel, 1926.
[5] „ „ : H. Rupe u. E. Kopp, A. **440**, 231 (1924).

Digitized by Google

Der auf Fig. 1 mit φ bezeichnete Winkel steht in direktem Zusammenhang mit der Steilheit der Geraden und somit mit den Dispersionsquotienten; wodurch die absolute Differenz zwischen λ_0^2 nach Akermann und λ_0^2 nach Endgliederformel bei größerer Dispersion kleiner wird. Es wäre somit die Endgliederformel mit Rücksicht auf das eben erwähnte durch seine Funktion von φ zu erweitern; ob dies tatsächlich nötig sein wird und ob diese Festlegung auf die zwei Extrempunkte angängig ist, kann erst an Hand eines größeren Berechnungsmaterials geprüft werden. Wir müssen diese Ergänzungen noch ausstehen lassen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß es auf Grund der Zweigliederformel möglich ist:

1. normal drehende Körper als solche innerhalb der Fehlergrenze[1]) zahlenmäßig festzulegen,
2. Anomalien festzustellen, wobei die Anomalie weiterhin durch den Vergleich zweier neuer Punkte genauer bestimmt werden kann.

In den vorstehenden Tabellen sind einige Beispiele normaler und anomaler optisch aktiver Körper zusammengestellt. In Tab. 1 finden sich Substanzen mit normaler Rotationsdispersion, in Tab. 2 solche mit anomaler Rotationsdispersion.

---

[1]) Vgl. R. Rinderknecht, Helv. S, 179 (1925).

Digitized by Google

Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen;

von *H. Rupe.*

(Mit 1 Figur im Text.)

XX. Der Einfluß der dreifachen Bindung;

von *Eduard Kambli.*

(Eingelaufen am 2. November 1927.)

Schon in zwei vorhergehenden Arbeiten[1]) ist der Einfluß der dreifachen Bindung auf das Drehvermögen optisch aktiver Körper studiert worden. Der Zweck dieser vorliegenden Arbeit war, diese Untersuchungen fortzusetzen. Wir haben deshalb zwei neue Acetylencarbinole dargestellt, nämlich das *2-Methyl-5-isopropyl-1-äthinylcyclohexanol (1)* (I) und das *2-Methyl-5-isopropyl-1-phenyläthinyl-cyclohexanol (1)* (II) und haben sie mit den zugehörigen einfach ungesättigten und vollständig hydrierten Alkoholen verglichen. Diese Arbeiten verknüpfen sich dann noch mit der Synthese einiger anderer optisch aktiver Körper, die sich entweder vom optisch aktiven *3-Methylcyclohexanon (1)* oder vom *Tetrahydrocarvon* ableiten.

Was zunächst die Rotationdispersion der Ausgangsmaterialien betrifft, so zeigt das *Methylcyclohexanon*, das an und für sich keine besonders starke Drehung besitzt, einen äußerst großen Dispersionsquotienten, 3,42 und das größte λ_0^2 von allen hier in Frage kommenden Körpern, dafür aber das kleinste λ_α: Das bedeutet eine im Koordinatensystem sehr stark nach links verschobene Kurve. Der Körper dispergiert sonst normal, was aus der Übereinstimmung der nach Drude-Akermann und nach der „*Endgliederformel*“[2]) berechneten Werte von λ_0^2 hervorgeht.

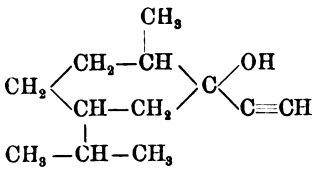
[1]) Rupe u. Glenz, A. **436**, 184 (1924); Rupe u. Vonaesch, A. **442**, 74 (1925); vgl. auch die vorhergehende Abhandlung.

[2]) Vgl. die vorhergehende Abhandlung.

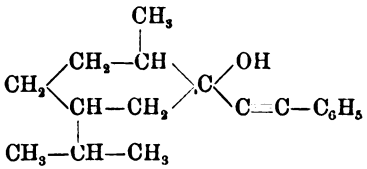
Digitized by Google

Auch das *Tetrahydrocarvon* mit seiner ziemlich starken spezifischen Drehung, besitzt einen großen Dispersionsquotienten, 2,504 und dispergiert vollkommen normal.

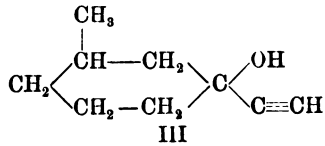
Leider zeigen die vom Methylcyclohexanon sich ableitenden Alkohole, das 3-Methyl-1-äthinylcyclohexanol (1), das 3-Methyl-1 vinylcyclohexanol (1) und das 3-Methyl-1-äthylcyclohexanol (1) (III, IV, V) so kleine Drehvermögen, daß aus den abgelesenen Winkeln die optischen Konstanten nur ungenau berechnet werden können.



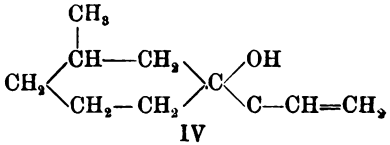
I



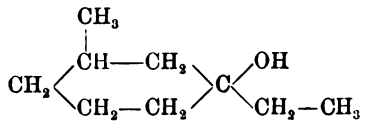
II



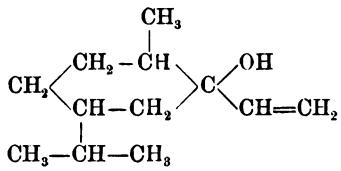
III



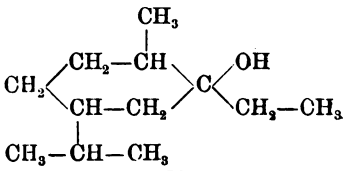
IV



V



VI



VII

Bemerkenswert ist, daß das *Acetylencarbinol* (III) in zwei Formen auftritt, in einer festen Form vom Schmelzp. 47,5°, die sich durch Umkrystallisieren aus Benzin vollkommen reinigen ließ, ferner in einer flüssigen Form, aus der durch Ausfrieren der feste Alkohol so weit als möglich entfernt wurde; die letztere war natürlich daher nicht ganz rein.

Die Erklärung für das Auftreten der zwei Formen ist die: Bei der Synthese des Acetylencarbinols wird ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom gebildet, so daß die Voraus-

Digitized by Google

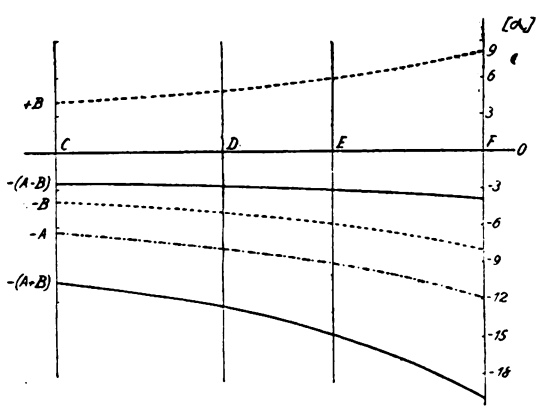
setzung für die Entstehung von zwei diastereoisomeren Körpern erfüllt ist. Der feste Körper zeigt eine Drehung, die etwa 5mal so stark ist als die des flüssigen Carbinols.

Methylcyclohexanon dreht rechts; das neue asymmetrische Kohlenstoffatom tritt in der Plus- und in der Minusform auf. Der feste Körper entspricht der Linksform, der flüssige der Rechtsform. Der Drehwert dieser letzteren Verbindung ist offenbar sehr klein und fällt infolge des Einflusses von noch vorhandenen Verunreinigungen an festem Acetylencarbinol noch schwach negativ aus.

In der von Rupe und Kopp[1]) angegebenen Art wurden durch Kombination der Dispersionskurven der beiden Körper, die dem Aufbau ihrer optisch wirksamen Asymmetriezentren nach als $(+A\ +B)$ und $(+A\ -B)$ bezeichnet werden können, die Werte von A und B für die einzelnen Linien berechnet.

$$\text{I. } (+A+B)+(+A-B)=2A,$$
$$\text{II. } (+A+B)-(+A-B)=2B.$$

	C	D	E_{Hg}	F
Festes Acetylencarbinol gefunden	−10,42	−12,46	−14,84	−19,60
Flüssig. Acetylencarbinol gefunden	− 2,44	− 2,84	− 3,26	− 4,11
Kurve A . . .	− 6,43	− 7,65	− 9,05	−11,85
Kurve B . . .	− 3,99	− 4,81	− 5,79	− 7,75



[1]) Rupe u. Kopp, A. **440**, 215 (1925).

Digitized by Google

In der umstehenden graphischen Darstellung sind sowohl die berechneten Kurven von A und B wiedergegeben, als auch die durch Kombination von $+A+B$ und $+A-B$ resultierenden Dispersionskurven des festen und des flüssigen Acetylencarbinols.[1])

Bei der Synthese des *2-Methyl-5-isopropyl-1-äthinyl-cyclohexanols (1)* (I) entsteht ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom, so daß die Verbindung deren drei enthält, und zwar bildet der Acetylenrest eine der vier Gruppen des asymmetrisch gewordenen Atoms. Obwohl Gelegenheit dazu vorhanden wäre, ist doch keine anomal dispergierende Verbindung entstanden, wie aus den Konstanten deutlich hervorgeht. Das zugehörige *Äthylencarbinol* (VI) wurde nach der schönen Methode von Straus[2]) aus dem Acetylencarbinol dargestellt und den gesättigten Alkohol (VII) erhielten wir aus dem Keton mit Hilfe der Grignardreaktion.

Die Konstanten des Vinyl- und des Acetylencarbinols unterscheiden sich kaum voneinander; die Rotationsdispersionskurven der beiden Körper haben daher dieselbe Lage im Koordinatensystem. Interessanterweise dreht die Acetylenverbindung stärker als die Äthylenverbindung; die stärkste spezifische Drehung von den drei Körpern erreicht jedoch der gesättigte Alkohol. Sein kleines $\lambda_0{}^2$ weist auf eine geringe Verschiebung der Rotationsdispersionskurve nach rechts im Koordinatensystem hin, während die beiden ungesättigten Körper mit großem $\lambda_0{}^2$ nach links verschobene Kurven zeigen und im engsten Zusammenhang damit auch größere Werte von $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$ besitzen. Der einzige Körper in dieser ganzen Reihe, der eine *Anomalie der Rotationsdispersion* aufweist, ist das gesättigte *Phenyläthylderivat des Tetrahydrocarveols* (2-Methyl-5-isopropyl-1-phenyläthyl-cyclohexanol(1)) (VIII), das die Differenz seines nach Drude-

[1]) Es muß allerdings darauf hingewiesen werden, daß die für A und B erhaltenen Zahlen nicht als Absolutwerte aufgefaßt werden dürfen, denn sie wurden durch Kombination der Dispersionskurven zweier Körper berechnet, von denen der eine (flüssiges Acetylencarbinol) nicht ganz rein ist und sicher anomal dispergiert.

[2]) Straus, A. **342**, 238 (1905).

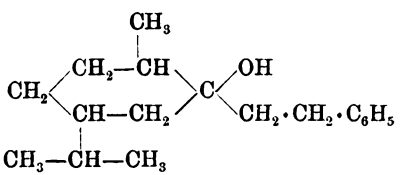
Digitized by Google

Akermann und der „*Endgliederformel*“ berechneten $\lambda_0{}^2$ (siehe die vorhergehende Abhandlung) 0,001 übersteigt; sie beträgt 0,0025. Allerdings dreht der Körper nur schwach; seine spez. Drehung steht an der unteren erlaubten Grenze mit $[\alpha]_D$: $-5{,}60^0$, aber seine Konstanten fallen so bedeutend aus der Reihe heraus, daß Anomalie sicher anzunehmen ist. Diese wäre schwer zu deuten, wenn nicht auf in der vorhergehenden Abhandlung Erörtertes hingewiesen werden könnte; die Phenylgruppe befindet sich auch hier in der 1-5-Stellung zu einem der beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome.

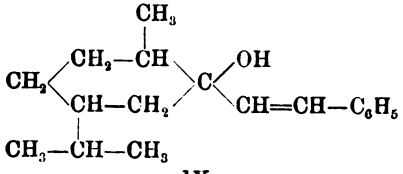
Das *Phenylacetylenderivat* (II) hat zweifellos eine ganz normale Rotationsdispersion. Es dreht viel stärker als der gesättigte Alkohol und gleich stark wie einer der beiden Styrylalkohole (IX a u. b). Von diesem letzteren haben wir nämlich zwei Körper erhalten: Der eine wurde nach der Methode von Straus dargestellt, und wie die Titration mit Brom ergibt, erhielten wir den Körper rein genug. Verbraucht wurden 99 Proc. der berechneten Menge Br-Lösung. Seine optischen Konstanten weichen nicht sehr stark von denen des Phenylacetylencarbinols ab.

Daneben erhielten wir noch ein *zweites Phenylvinylcarbinol*, indem wir Magnesium-bromstyrol auf Tetrahydrocarvon einwirken ließen. Aber diese Synthesen verlaufen bekanntlich niemals glatt, weil dabei große Mengen Diphenylbutadien entstehen, die sich in unserm Falle nur sehr unvollkommen entfernen ließen. Es wurde versucht, durch Ausfrierenlassen so viel als möglich von dem Butadienderivat zu entfernen; aber es ist klar, daß unser auf solche Weise dargestelltes Styrylcarbinol stets von dieser Verunreinigung enthalten mußte, welche allerdings optisch inaktiv ist, den Drehwert aber doch herabsetzt.

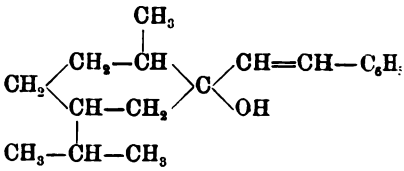
VIII



Digitized by Google



IX a



IX b

Bei verschiedenen Synthesen wurden jedesmal andere Drehwerte gefunden, was darauf schließen läßt, daß diese zweite Form sich leicht in die erste umlagert. Wir benutzen hier die Zahlen, welche bei einem maximal drehenden Körper (mit $[\alpha]_D = -36{,}19^0$) erhalten wurden. Es ist sicher, daß der ganz reine Alkohol noch beträchtlich stärker drehen würde. Die optischen Konstanten dieses zweiten, mit Bromstyrol dargestellten Körpers, sind wesentlich verschieden von denen des nach Straus dargestellten: Viel größeres λ_0^2, viel kleineres λ_a. Die Kurve der Rotationsdispersion ist also stark nach links verschoben, weil die kleinen Wellenlängen in den Meßbereich kommen und die Kurve steiler ist. In der Reihe der Phenyl-substituierten Carbinole sind die Drehungen dieser Verbindung die stärksten, bedeutend stärker als die des Acetylenderivates. In dieser einen Form ist also die Drehung des Äthylencarbinols beträchtlich größer als die des Körpers mit der dreifachen Bindung.

Die hier vorliegende Isomerie kann folgendermaßen gedeutet werden: Bei der Bildung des Acetylencarbinols entsteht ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom, so daß der Körper in zwei Formen auftreten kann. Bei der Einwirkung von Phenylacetylen auf Tetrahydrocarvon bildete sich nur die eine Form, die dann nach Straus hydriert wurde, so daß hier eine *cis*-Äthylenverbindung IXa entstand [1]), während bei der Synthese mit Bromstyrol-magnesium die zweite Form (diastereoisomere) sich bildete (IXb). Diese kann dann die *trans*-Form sein [2]), doch ist das nicht absolut notwendig, da die Isomerie der

[1]) Bourguel, C. r. 180, 1753 (1925).

[2]) Mit dieser *cis*-Form ist natürlich die Orientierung der Gruppe (Phenyl- und Cyclohexanol) gegenüber der Doppelbindung verstanden. Vavon und Callier [Bl. [4] 41, 677 (1927); C. 1927, II, 813] haben unlängst gezeigt, daß bei der Darstellung der Isopropylcyclohexanole vermittelst der Reduktion des Isopropylcyclohexanons *cis*- und *trans*-Formen entstehen. Bei den von uns synthetisch mit optisch-aktiven

Digitized by Google

beiden Substanzen schon durch die zwei Formen $(-A+B)$ und $(-A-B)$ erklärt wird (wenn $-A$ das optische Ganze des Tetrahydrocarveols bedeutet).

Hervorgehoben sei noch, daß die hier untersuchten Acetylenderivate alle normale Rotationsdispersion besitzen.

Aus diesen Versuchen geht wieder hervor, daß die Körper mit einer dreifachen Bindung — wie schon mehrfach beobachtet worden ist — in der Regel nicht die stärksten Drehungen besitzen, sondern das eine Mal von der Drehung des gesättigten Carbinols, das andere Mal von der Äthylenverbindung übertroffen werden; die Drehung der dreifach ungesättigten Körper entspricht also nicht ihrem Energiegehalt.[1])

Ketonen dargestellten Acetylen-alkyl-cyclohexanolen muß in erster Linie darauf Bedacht genommen werden, daß ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom entsteht, so daß deswegen 2 Formen erwartet werden müssen. Die HO— als die C_9H-Gruppen können dann erst verschiedene Stellungen zu den im Kern befindlichen Alkylgruppen einnehmen. Unsere Untersuchungen führten uns aber nur beim 3-Methylderivat zu 2 Isomeren.

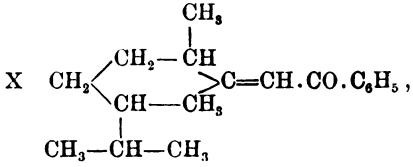
[1]) Hierzu wäre noch folgendes zu bemerken: Die Äthylenbindung, welche unter ganz einfachen Bedingungen, wenn sie ferner ein Asymmetriezentrum direkt beeinflußt, eine sehr starke Wirkung auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Körper ausüben kann, zeigt bekanntlich diese Wirkung sehr häufig nicht, sondern sie kann gerade das Gegenteil herbeiführen und die Drehung stark schwächen, besonders, wenn andere ungesättigte Reste zugegen sind. Der Unterschied zwischen der doppelten und der dreifachen Bindung ist nun der, daß es bis jetzt nicht gelang, eine die Wirkung der Äthylenbindung bedeutend übertreffende Beeinflussung des optischen Drehungsvermögens durch die Acetylenbindung festzustellen. Mit einer Ausnahme: Die dreifach ungesättigte *Ricinstearolsäure* dreht ungefähr doppelt so stark als die *Ricinolsäure*, welche eine Äthylenbindung besitzt. Nach Messungen von Walden [B. 27, 3474 (1894)] ein Fall, der um so bemerkenswerter ist, als hier die dreifache Bindung nicht in der größtmöglichen Nähe des asymmetrischen Kohlenstoffatoms steht. Dafür drehen aber z. B. die optisch aktiven Ester der Zimtsäure alle viel stärker als die Ester der Phenylpropiolsäure.

Ricinölsäure $[\alpha]_D = 6{,}27—7{,}5^0$; Ricinstearolsäure $[\alpha]_D = 13{,}67^0$.

Wir verfügen allerdings über ein außerordentlich viel größeres Beobachtungsmaterial von optisch aktiven Verbindungen mit der dop-

Digitized by Google

Im Verlaufe dieser Arbeit wurden noch einige andere Körper untersucht. Hier sei zunächst das *2-Methyl-5-isopropyl-cyclohexyliden-(1)-acetophenon* erwähnt:



entstanden aus dem *Phenylacetylencarbinol* (II) durch Kochen mit Ameisensäure[1]) und nach den Angaben von K. H. Meyer.[2]) Das Keton zeichnet sich dadurch aus, daß es viel stärker dreht als das Acetylencarbinol, aus dem es entstand, obgleich interessanterweise die beiden Rotationsdispersionskurven fast genau gleich verlaufen. (Die Konstanten der zwei Körper weichen nur wenig voneinander ab.)

Etwas ähnliches ist schon früher von Rupe und Glenz[3]) gefunden worden. Auch das von den genannten Autoren untersuchte, durch Umlagerung von Phenylacetylen-borneol erhaltene ungesättigte Keton dreht stärker als das entsprechende Acetylencarbinol, während die Konstanten nicht sehr starke Abweichungen voneinander zeigen:

$$\lambda_\alpha = 573{,}3 \text{ und } 604{,}5; \text{ P.R.D.} = 182{,}5 \text{ und } 167{,}7.$$

Trotzdem im Acetylencarbinol der Komplex $-C{\equiv}C-C_6H_5$ eine der vier Gruppen eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms bildet, ist seine Wirkung doch viel schwächer als die der Gruppe

$$>C{=}CH.CO-C_6H_5,$$

die noch eine stärkere Drehung hervorruft, selbst wenn sie um eine Stelle weiter vom nächsten asymmetrischen Kohlenstoffatom entfernt steht.

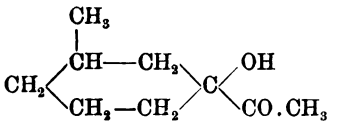
Unlängst haben Locquin und Sung[4]) gezeigt, daß cyclische Acetylencarbinole beim Erhitzen mit Mercurisulfat in Ketoalkohole umgewandelt werden. Wir haben die beiden in dieser Arbeit beschriebenen Acetylencarbinole III und I mit diesem Reagens behandelt und in der Tat die entsprechenden Ketoalkohole XI und XII erhalten.

---

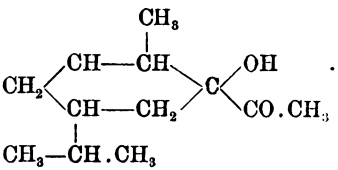
pelten Bindung als von solchen mit der Acetylenbindung, so daß es sehr wünschenswert erscheint, diese Untersuchungen an einer größeren Zahl von optisch aktiven Körpern mit dreifacher Bindung weiter fortzuführen.

[1]) Rupe u. Glenz, A. **436**, 195 (1924).
[2]) K. H. Meyer u. Schuster, B. **55**, 821 (1922).
[3]) Rupe u. Glenz, A. **436**, 185 u. 188 (1924).
[4]) a. a. O.

Digitized by Google



XI



XII

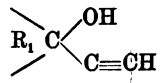
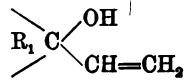
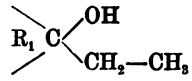
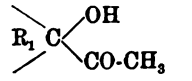
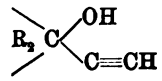
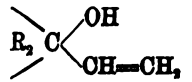
Während der Körper aus Methylcyclohexanon (XI) mit seiner kleinen spez. Drehung ganz normale Rotationsdispersion besitzt (Nr. 5 der großen Tabelle), zeigt der aus Tetrahydrocarvon entstandene (XII) ziemlich starke Anomalie auf (Nr. 15 der großen Tabelle), obgleich er, wenigstens für $[\alpha]_D$ dieselbe Drehung besitzt wie der Körper, aus dem er gewonnen wurde (Nr. 7). Wir finden diese Erscheinung sehr beachtenswert; durch Wasseranlagerung und Bildung einer Ketogruppe entsteht aus dem optisch normalen Acetylencarbinol ein anormal sich verhaltendes Keto- oder Acetylderivat; wir werden zur Theorie dieser Umlagerungen uns äußern, sobald der Mechanismus der von uns vor kurzer Zeit beschriebenen[1]) Umlagerung der Acetylencarbinole zu ungesättigten Aldehyden, die mit einer enormen Steigerung des optischen Drehungsvermögens verbunden ist, aufgeklärt sein wird.

Zum Schluß danken wir Frl. Dr. Margrit Schärer bestens für ihre gewissenhafte Mitarbeit bei den polarimetrischen Beobachtungen, sowie besonders Herrn Dr. Alfred Krethlow, Assistent an dem physikalischen Institut der Universität Basel, von dem der Monochromator unseres Polarisationsapparates vollkommen durchgemessen wurde, wobei die Trommelstellungen für die obigen Linien fixiert wurden. Auch können nun, dank dem exakten Ausmessen der Spaltöffnungen durch Verstellen der letzteren die Ablesungen in einem Spektralbereich gemacht werden, der sich bei allen Linien über die gleiche Anzahl AE. erstreckt; die Lage des Schwerpunktes der einzelnen Linien bleibt somit vollkommen unverändert. Zur Beleuchtung unseres Apparates verwenden wir neuerdings mit großem Vorteil eine *Pointolith-Lampe.*

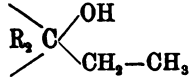
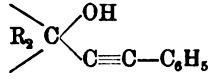
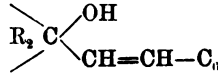
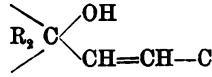
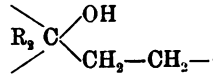
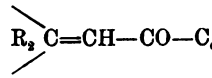
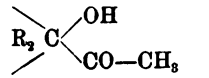
---

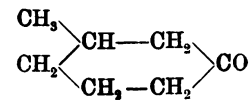
[1]) Rupe u. Kambli, Helv. 9, 672 (1926).

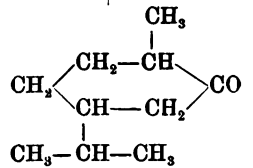
Digitized by Google

Nr.	Name	Formel	d_4^{20}	$[\alpha]_D$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	K	λ^2_0 n. Drude-Akermann	λ^2_0 Endglieder-formel	λ_a	P.R.D.
1	Methylcyclohexanon		0,9158	13,54	3,42	2,518	0,1576	0,1560	522,2	207,3
2	3-Methyl-1-äthinyl-cyclohexanol-(1) [1]		0,8826	−12,46	1,88	unsicher, da der Körper zu schwach dreht				
3	3-Methyl-1-äthenylcylohexanol-(1)		0,9238	1,04	2,0	desgl.				
4	3-Methyl-1-äthyl-cyclohexanol-(1)		0,9098	− 2,66	1,88	desgl.				
5	3-Methylcyclohexanol-(1)-methylceton		0,9991	4,58	2,62	1,047	0,1160	0,1163	557,1	189,7
6	Tetrahydrocarvon		0,9033	−25,03	2,50	5,984	0,1079	0,1069	568,1	186,2
7	2-Methyl-5-isopropyl-1-äthinylcyclohexanol-(1)		0,9270	−21,10	2,0	6,443	0,0419	0,0419	655,4	134,1
8	2-Methyl-5-isopropyl-1-äthenylcyclohexanol-(1)		0,9059	−14,26	1,99	4,378	0,0408	0,0396	658,5	133,0

Digitized by Google

9	2-Methyl-5-isopropyl-1-äthyl-cyclohexanol-(1)		0,9082	−29,07	1,93	9,298	0,0271	0,0279	677,8	111,5
10	2-Methyl-5-isopropyl-1-phenyl-äthinylcyclohexanol-(1)		0,9920	−12,62	1,95	3,993	0,0304	0,0315	672,7	117,4
11	2-Methyl-5-isopropyl-1-phenyl-äthenylcyclohexanol-(1)[2]		0,9601	−12,35	2,0	3,783	0,0417	0,0414	655,8	133,9
12	2-Methyl-5-isopropyl-1-phenyl-äthenylcyclohexanol-(1)[3]		0,9695	−36,19	2,26	9,560	0,0836	0,0826	598,4	173,1
13	2-Methyl-5-isopropyl-1-phenyl-äthylcyclohexanol-(1)		0,9585	− 5,60	1,85	1,915	0,0055	0,0080	711,9	63,8
14	2-Methyl-5-isopropyl-cyclohexylidenacetophenon		0,9926	−39,39	1,95	12,356	0,0335	0,0322	670,4	122,7
15	2-Methyl-5-isopropyl-cyclohexanol-(1)-methylketon		0,9662	−21,59	1,72	8,115	−0,0281	−0,0322	813,1	—

R_1 = Ring des Methylcyclohexanons 

R_2 = Ring des Tetrahydrocarvons 

[1]) Polarisiert in 10 Proc. Benzollösung.

[2]) Durch Reduktion aus dem Acetylenderivat erhalten.

[3]) Mit Bromstyrol-Magnesium erhalten.

Digitized by Google

Experimenteller Teil.

Darstellung des opt.-akt. 1,3-Methylcyclohexanons.

Die früher gegebene Darstellungsweise[1]) wurde etwas verbessert. 100 g Pulegon in einer Lösung von 170 ccm Alkohol werden mit 67 g 20-proc. Schwefelsäure während 15 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Man erhält auf diese Weise etwas weniger von dem gesuchten Keton, nämlich 34,5 g = 65 Proc. d. Th. Dafür aber ist das ungespaltene Pulegon viel reiner und kann aufs neue zur Spaltung verwendet werden (28 g). Durch Schütteln des Ketons mit dem 4 fachen Volumen Bisulfitlauge wurde die schön weiße Bisulfitverbindung dargestellt, das daraus gewonnene ganz reine Methylcyclohexanon siedet unter 23 mm Druck konstant bei 68,5°.

Polarisation im 0,5 dm-Rohr bei 20°. $d_4^{20} = 0{,}9158$.

	C	Ca	D	Hg	Cu	F
A.E.	6563	6162	5893	5460,7	5105,6	4861
α^0	4,14	5,19	6,20	8,42	11,27	14,16
$[\alpha]_4^{20^0}$	9,04	11,33	13,54	18,39	24,61	30,92

3-Methyl-1-äthinyl-cyclohexanol-(1) (III).

Zur Darstellung dieser Verbindung folgten wir im allgemeinen der Vorschrift von Locquin und Sung.[2]) 37 g Methylcyclohexanon werden in einer weithalsigen 1 Liter-Pulverflasche in 120 g reinem Äther gelöst. Durch einen seitlichen Vorstoß werden unter möglichstem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit 13 g feingepulvertes Natriumamid in kleinen Portionen eingetragen, während mit Eiskochsalzmischung gekühlt und mittels eines in eine zweite Öffnung eingesetzten Rührers gut gerührt wird. Nach 2—3 Stunden läßt man die Temperatur der Mischung bis auf 10° ansteigen. Das Reaktionsgemisch, ein gelblichweißer dünner Brei, wird rasch in eine 2-Literflasche gespült, dann wird mit Kältemischung gut gekühlt und die Flasche mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert, wobei der größte Teil des Ammoniaks abgesogen wird und der Äther in heftiges Sieden kommt. Die Flasche wird nun auf die Schüttelmaschine gesetzt zusammen mit der Kältemischung. Unter Schütteln wird ein langsamer Strom von gereinigtem Acetylen eingeleitet (vorgeschaltete Waschflaschen mit Kaliumbichromat, saurem Kupfernitrat und Kalilauge, Trocknen mittels zweier Calciumchloridtürme). Mit der Flasche ist ein Quecksilbermanometer verbunden. Nach ungefähr 1 stündigem Einleiten beginnt der Druck in der Schüttelflasche langsam zu steigen. Wenn er die Höhe von 30 cm Quecksilber erreicht hat, wird der Acetylenstrom ab-

[1]) A. **436**, 202 (1924). [2]) Bull. Soc. Chim. **35**, 597 (1924).

Digitized by Google

gestellt. Da anfangs beim Stehenlassen der Flasche diese explodierte, so wurde der Druck bis auf 10 cm vermindert und dann der vollverschlossene Apparat über Nacht im Eisschrank stehen gelassen. Die anfangs homogene Suspension hat sich dann in 2 Schichten getrennt. Man gießt das Ganze auf Eis, wäscht die ätherische Lösung mit Wasser durch und schüttelt sie während 3 Stunden mit dem gleichen Volumen Bisulfitlauge (konz.), wobei das unveränderte Keton in Form der festen Bisulfitverbindung sich ausscheidet. Von ihr wird abgesogen, die Ätherlösung wird mit etwas Sodalösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Acetylencarbinol geht unter 10 mm Druck zwischen 76—78° über. Ausbeute 25,5 g. Im Kolben bleiben 10 g Harz zurück, das hauptsächlich aus γ-Glycolen besteht.

Um die feste und die flüssige Phase des Acetylencarbinols, die im Mengenverhältnisse von 3:1 bis 5:1 entstehen, voneinander zu trennen, wurde in Kältemischung abgekühlt und der feste Teil unter starker Kühlung abgesogen. Das flüssige Filtrat wurde noch mehrmals der Abkühlung unterworfen, bis sich nichts Festes mehr daraus abschied. Die feste Form konnte aus Benzin umkrystallisiert werden. Sie bildete lange weiße Nadeln, die bei 47,5° ohne Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser. Da es sich zeigte, daß das Lösungsmittel beim Trocknen im Vakuum nicht ganz entfernt werden konnte, so wurde nochmals im Vakuum destilliert. Siedepunkt unter 11 mm Druck bei 79°.

0,2133 g Subst.: 0.6122 g CO_2, 0,1919 g H_2O.

$C_9H_{14}O$	Ber. C 78,21	H 10,21
	Gef. „ 78,33	„ 10,07.

Dieses Acetylencarbinol hat einen mesityloxydartigen Geruch. Mit ammoniakalisch-alkoholischer Silbernitratlösung bildet es eine schöne, weiße Silberverbindung, die in Alkohol ein wenig löslich ist.

Polarisation in Benzol im 1-dm-Rohr ($t = 20°$, $p = 10$ Proc.). $d_4^{20°}$ 0,8826

	C	D	E_{Hg}	F
α^0	− 0,92	− 1,12	− 1,31	− 1,73
$[\alpha]_4^{20°}$	− 10,42	− 12,46	− 14,84	− 19,60

Die flüssige Phase dieses Acetylencarbinols wurde nochmals im Vakuum destilliert. Sie ging unter 10 mm

Digitized by Google

Druck bei 77—78° über. Farbloses, erfrischend riechendes Öl.

0,1374 g Subst.: 0,3943 g CO_2, 0,1238 g H_2O.

$C_9H_{14}O$	Ber. C 78,21	H 10,21
	Gef. „ 78,29	„ 10,08.

Mit ammoniakalisch-alkoholischer Silbernitratlösung entsteht eine weiße Silberverbindung. Natürlich ist kaum anzunehmen, daß diese flüssige Form ganz einheitlich ist, sie enthält zweifellos noch etwas von der festen Form. Beide Silbersalze lassen sich leicht absaugen und trocknen. Über der Flamme verpuffen sie mit schwachem Knall.

Polarisation im 0,5-dm-Rohr bei 20°. d_4^{20} 0,9439.

	C	D	E_{Hg}	F
α^0	−1,15	−1,35	−1,54	−1,94
$[\alpha]_4^{20^0}$	−2,44	−2,84	−3,26	−4,11

Tetrabromid. Zu 0,5 g festem Acetylencarbinol, gelöst in 20 ccm Chloroform, ließen wir unter Eiskühlung die berechnete Menge (4 Atome Brom, 1,16 g in 23 ccm) in Chloroformlösung hinzufließen. Die Addition des Broms trat indessen erst ein, als die Lösung der Sonne ausgesetzt wurde. Nach 5 Minuten war dann die Bromfarbe verschwunden, Entwicklung von Bromwasserstoff konnte nicht beobachtet werden. Nach dem Verdunsten des Chloroforms blieb ein gelber, fester Körper zurück, der, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, weiße, filzige Nadeln bildete.

0,1028 g Subst.: 0,1692 g AgBr.

$C_9H_{14}OBr_4$	Ber. Br 69,82	Gef. Br 70,04.

3-Methyl-1-vinyl-cyclohexanol-(1) (IV).

20 g des festen Alkohols, gelöst in 200 ccm Äthylalkohol von 60 Proc. wurden mehrere Tage rückfließend gekocht. Während der ersten 2 Tage gab man 50 g Zink-Kupferpaste in Portionen von 10 g dazu, kochte dann aber noch so lange, bis eine Probe mit ammoniakalischer Silbernitratlösung nur noch Spuren eines Niederschlages gab. Dann wurde mit Wasserdampf destilliert. Der neue Alkohol ging unter 11 mm Druck bei 77° über. Es gelang nicht, die letzten Spuren der Acetylenverbindung vollkommen zu hydrieren. Deswegen wurde das Reduktionsprodukt mit dem 3fachen Volumen einer ammoniakalischen

Digitized by Google

Silbernitratlösung und mit so viel Wasser versetzt, daß das Vinylcarbinol gerade noch gelöst blieb. Beim Stehen über Nacht schied sich dann das Acetylencarbinol in Form seines Silbersalzes ab, von ihm konnte abdestilliert werden. Das Filtrat wurde mit Wasser versetzt, ausgeäthert usw. Unter 11 mm Druck siedet der Körper wiederum bei 77°. Vollkommen farbloses Öl, nach 3 tägigem Stehen bei Zimmertemperatur erstarrte es zu schönen langen Nadeln vom Schmelzp. 32°.

Polarisation im 0,5-dm-Rohr bei 20°. d_4^{20} 0,9238.

	C	D	E_{Hg}	F
α^0	0.32	0,48	0,54	0,64
$[\alpha]_4^{20^0}$	0,69	1,04	1,17	1,39

Es gelang leicht, die Polarisation sowohl als die Bestimmung der Dichte im unterkühlten flüssigen Zustande auszuführen. Da die Analyse natürlich keinen Aufschluß geben kann über die Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff, wurde die Substanz mit Brom titriert. Eine genau abgewogene Menge Substanz löste man in 10—15 ccm Chloroform und ließ unter Eiskühlung eine Chloroform-Bromlösung von genau bekanntem Gehalt (0,0504 g Br im ccm) hinzufließen. Das Brom wurde anfangs sehr rasch aufgenommen, das Ende der Titration war erreicht, wenn nach etwa 3 Minuten die Reaktion auf Jodkaliumstärkepapier positiv ausfiel.

0,5632 g Subst. brauchten 12,8 ccm Lösung; ber. 12,9 = 99,23 Proc.
— 0,8466 g Subst. brauchten 19,15 ccm Lösung; ber. 19,45 = 98,50 Proc.
— 0,6325 g Subst. brauchten 14,40 ccm Lösung; ber. 14,53 = 99,10 Proc.

3-Methyl-1-äthyl-cyclohexanol (1) (V).

Zu einer Lösung von Äthyl-magnesiumbromid, aus 4,8 g Magnesium, 21,8 g Äthylbromid und 55 g Äther ließ man 22,4 g Methylcyclohexanon zutropfen. Die Reaktion ist sehr lebhaft, so daß mit Wasser gekühlt werden muß. Nachdem noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt worden ist, zersetzte man mit eiskalter Ammoniumchloridlösung. Der gesättigte Alkohol siedet bei 75,5—76,5°/13 mm. Ausbeute: 23,3 g. Ziemlich dickflüssiges Öl von eigentümlichem Pfefferminz- und Erdgeruch.

Digitized by Google

0,2276 g Subst.: 0,6325 g CO_2, 0,2567 g H_2O.

$C_9H_{18}O$	Ber. C 75,98	H 12,76
	Gef. „ 75,81	„ 12,62.

Polarisation im 0,5 dm-Rohr bei 20°. $d_4^{20} = 0,9098$.

	C	D	E_{Hg}	F
α°	−1,01	−1,22	−1,44	−1,88
$[\alpha]_1^{20^\circ}$	−2,22	−2,68	−3,17	−4,13

Tetrahydrocarvon.

Die katalytische Hydrierung von Carvon verläuft außerordentlich leicht und rasch. Mengen von 150—200 g Carvon, gelöst in der 10fachen Menge 75-proc. Alkohols wurden mit 150 g Nickelkatalysator und Wasserstoff geschüttelt. Nach 4—5 Stunden war die theoretisch erforderliche Menge Wasserstoff aufgenommen. Nun wird mit Wasserdampf destilliert, wobei zuerst der Alkohol, dann das Hydrierungsprodukt übergeht. Da der Alkohol nicht unerhebliche Mengen des Ketons enthält, wird er an einer langen Kolonne abdestilliert, bis der Rückstand sich zu trüben anfängt. Die Kolonnenrückstände werden dann mit Äther extrahiert, die Ausbeute an rohem Keton ist fast die theoretische. Das Rohprodukt enthält indessen noch etwas Carvon und wohl auch Dihydrocarvon, außerdem etwas Carvomenthol. Deswegen wird es unter guter Eiskühlung (Zugabe von gehacktem Eis) und Permanganatlösung geschüttelt, bis letzteres im Überschuß vorhanden. Der Braunstein wird mit Bisulfit entfernt und das zurückbleibende Öl mit Soda gewaschen. Zur Oxydation des sekundären Alkohols wurden 100 g des rohen Ketons mit 150 ccm Beckmannscher Lösung während 10 Minuten kräftig geschüttelt, wobei die Temperatur 40° nicht übersteigen soll. Zuerst entsteht eine feste, braune Anlagerungsverbindung, bald aber trennt sich das Tetrahydrocarvon als gelb-orange obere Schicht ab. Nun wird mit Natronlauge und zum Schluß mit Sodalösung neutralisiert und das Keton mit Wasserdampf übergetrieben. Der reine Körper destilliert unter 11 mm Druck bei 93,5—94°. Die Reinigung mit Chromsäure muß zu einem Keton führen, dessen optische Drehung $[\alpha]_D = 24,9—25,1°$ beträgt, ist das nicht der Fall, so muß die Behandlung mit Chromsäure wiederholt werden, wobei auch peinlichst darauf zu achten ist, daß die Temperatur unter 50° bleibt. 100 g Carvon liefern auf diese Weise wenigstens 75 g ganz reines Tetrahydrocarvon.

2-Methyl-5-isopropyl-1-äthinyl-cyclohexanol (I).

50 g Tetrahydrocarvon, gelöst in 200 g Äther, wurden wie oben beschrieben mit 13 g gepulvertem Natriumamid

Digitized by Google

in 4 Portionen versetzt. Das Einleiten von Acetylen unter Schütteln und Druck wurde ebenso wie dort beschrieben durchgeführt. Unverändertes Keton läßt sich hier nur schwierig durch Schütteln mit Bisulfit entfernen, da die Bisulfitverbindung des Tetrahydrocarvons leicht durch Wasser zersetzt wird. Deswegen mußte Semicarbazid angewandt werden. Je 10 g des rohen Acetylencarbinols wurden in üblicher Weise in alkoholisch-wäßriger Lösung mit 1 g Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat versetzt. Nach 24stündigem Stehen wurde mit verdünnter Sodalösung möglichst genau neutralisiert und das Carbinol mit Wasserdampf übergetrieben. Für die polarimetrischen Messungen wurde es außerdem noch über das Silbersalz gereinigt. Unangenehm stechend riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 104°/10 mm.

0,1970 g Subst.: 0,5767 g CO_2, 0,1972 g H_2O.

$C_{12}H_{20}O$	Ber.	C 79,94	H 11,18
	Gef.	„ 79,87	„ 11,20.

Polarisation im 0,5 dm-Rohr bei 20°. $d_4^{20} = 0{,}9270$.

	C	Ca	D	Hg	Cu	F
α^0	− 7,70	− 8,81	− 9,78	−11,64	−13,64	−15,40
$[\alpha]_4^{20°}$	−16,61	−19,01	−21,10	−25,11	−29,43	−33,23

Silberverbindung des Acetylencarbinols.

25 g Acetylencarbinol werden in 100 ccm Äthylalkohol gelöst. Die Lösung wird zu gleichen Teilen in 3 große Bechergläser gefüllt. 25 g Silbernitrat löst man in 75 ccm Wasser, fügt Ammoniak dazu, bis sich der Niederschlag ganz gelöst hat. Nun gibt man in jedes Becherglas noch 250 ccm Äthylalkohol und je ein Drittel der Silbernitratlösung. Das Silbersalz darf zunächst noch nicht ausfallen. Man gießt in jedes Becherglas 150 ccm Wasser, das Salz fällt jetzt in weißen Flocken aus und ist leicht zu filtrieren, es wird abgenutscht und mit Alkohol nachgewaschen. Ausbeute: 36 g = 90 Proc. d. Th. Weißes Pulver. Kann im Vakuumexsiccator gefahrlos getrocknet werden. Beginnt erst nach mehrtägigem Stehen im Lichte sich langsam zu verfärben. Schwer löslich in Alkohol und in Wasser, leichter in Äther. Über der Flamme verpufft es ohne starken Knall.

Um aus dem Silbersalz den Kohlenwasserstoff zu gewinnen, wurden 34 g mit einer Lösung von 50 g Ammoniumrhodanid in 100 g Wasser ½ Stunde lang kräftig geschüttelt. Das Silber geht in Lösung,

Digitized by Google

das Acetylencarbinol konnte mit Äther extrahiert werden. Fügt man zu einer Lösung des Äthinylderivates in Chloroform die berechnete Menge Brom, ebenfalls in Chloroform gelöst, und exponiert kurze Zeit im Sonnenlicht, so werden 4 Atome Brom vollkommen aufgenommen ohne Entwicklung von Bromwasserstoff. Beim Verdunsten des Chloroforms bleibt das Tetrabromid als dickflüssiges Öl zurück, das nicht krystallisierte.

2-Methyl-5-isopropyl-1-vinylcyclohexanol (1) (VI).

Die Reduktion des Acetylenderivates zum Äthylenderivat geschah nach der bereits beschriebenen Weise, indem man 20 g des Körpers in 120 ccm Alkohol und 80 ccm Wasser löste und 50 g Zink–Kupferpaar in Mengen von 10 g allmählich hinzugab, während die Lösung während 3 Tagen im Sieden gehalten wurde. Ziemlich leicht bewegliches Öl vom Siedep. 103° bei 10 mm Druck. Ausbeute: 16 g. Schwacher, an Dihydrocarvon erinnernder Geruch. Auch bei längerem Stehen bewirkt ammoniakalische Silbernitratlösung keine Trübung.

Titration mit Brom: 0,6246 g Subst. brauchten 10,75 ccm Lösung; ber. 10,88 = 98,80 Proc. — 0,8070 g Subst. brauchten 13,75 ccm Lösung; ber. 14,07 = 97,72 Proc.

Die Bromlösung enthielt 0,0504 g Br pro 1 ccm.

Polarisation im 0,5 dm-Rohr bei 20°. $d_4^{20} = 0{,}9059$.

	C	Ca	D	Hg	Cu	F
α^0	− 5,12	− 5,82	− 6,46	− 7,69	− 9,00	−10,18
$[\alpha]_4^{20^0}$	−11,30	−12,85	−14,26	−16,98	−19,87	−22,47

2-Methyl-5-isopropyl-1-äthylcyclohexanol (1) (VII).

Lösung von Äthyl-magnesiumbromid: 21 g Äthylbromid, 4,7 g Magnesium und 70 g Äther. Dazu kamen 30 g Tetrahydrocarvon. Die Reaktion ist so heftig, daß mit Eiswasser gekühlt werden mußte. Man zersetzt mit eiskalter Chlorammoniumlösung. Beim Aufarbeiten erhielten wir 31,5 g der gesättigten Äthylverbindung, die als farbloses, ziemlich dickflüssiges Öl unter 11 mm Druck von 106,5—107,5° überdestillierte. Unangenehmer, etwas stechender Geruch.

0,2125 g Subst.: 0,6100 g CO_2, 0,2487 g H_2O. — 0,1762 g Subst.: 0,5052 g CO_2, 0,2074 g H_2O.

$C_{12}H_{24}O$	Ber. C 78,19		H 13,12
	Gef. „ 78,31, 78,21		„ 13,10, 13,17.

Digitized by Google

Polarisation im 0,5 dm-Rohr bei 20°. $d_4^{20} = 0{,}9082$.

	C	Ca	D	Hg	Cu	F
α^0	−10,47	−11,95	−13,20	−15,58	−18,07	−20,24
$[\alpha]_4^{20°}$	−23,06	−26,32	−29,07	−34,20	−39,79	−44.57

2-Methyl-5-isopropyl-1-phenyläthinylcyclohexanol (1) (II).

Phenylacetylen-magnesiumbromid wurde dargestellt aus 22 g Phenylacetylen, 22 g Bromäthyl, 4,8 g Magnesium und 70 g Äther. Diese Lösung wurde mit 20 g Tetrahydrocarvon in Reaktion gebracht. Nach der üblichen Aufarbeitung, Zersetzung mit eiskalter Ammoniumchloridlösung, destillierte unter 10 mm Druck nach einem 3 g betragenden Vorlauf von Phenylacetylen und Tetrahydrocarvon der neue Alkohol bei 185—186° über. Ausbeute: 32 g. Im Hochvakuum, bei verlöschendem Kathodenlicht, destillierte die ganz reine Substanz bei 105°. Leichtgelblich gefärbtes, äußerst dickflüssiges Öl von schwachem Geruch nach Phenylacetylen

0,2307 g Subst.: 0.7138 g CO_2, 0,1934 g H_2O.

$C_{16}H_{24}O$	Ber.	C 84,32	H 9,44
	Gef.	„ 84,41	„ 9,38.

Polarisation im 0,5 dm-Rohr bei 20°. $d_4^{20} = 0{,}9920$.

	C	Ca	D	Hg	Cu	F
α^0	−4,94	− 5,67	− 6,26	− 7,40	− 8,59	− 9,63
$[\alpha]_4^{20°}$	−9,96	−11,43	−12,62	−14,92	−17,32	−19,42

2-Methyl-5-isopropyl-1-styrylcyclohexanol (1) (IXa).

In der schon beschriebenen Weise wurden 20 g der Acetylenverbindung gelöst in 250 ccm verdünntem Alkohol, mit 4 Portionen zu 10 g Zink-Kupferpaste gekocht. Dann wurde mehrfach ausgeäthert. Das Carbinol destillierte unter 9 mm Druck bei 173—174°. Im Hochvakuum (verlöschende Kathodenstrahlen) bei 102°. Farbloses, schwach zimtartig riechendes Öl.

Titration mit Br: 0,7435 g Subst. brauchten 9,07 ccm Lösung (von 0,0504 g Br in 1 ccm); ber. 9,13 = 99,4 Proc. — 0,8196 g Subst. brauchten 9,97 ccm Lösung; ber. 10,06 = 99,1 Proc.

Polarisation im 0,5 dm-Rohr bei 20°. $d_4^{20} = 0{,}9601$.

	C	Ca	D	Hg	Cu	F
α^0	−4,68	− 5,36	− 5,93	− 7,06	− 8,30	− 9,36
$[\alpha]_4^{20°}$	−9,76	−11,18	−12,35	−14,70	−17,29	−19,50

Digitized by Google

Wir versuchten auch, denselben Körper aus Tetrahydrocarvon und ω-Bromstyrol-magnesiumbromid darzustellen. 78 g ω-Bromstyrol, 9,6 g Magnesium und 180 g Äther, darauf ließ man 15,4 g des Ketons einwirken. Es bildet sich bei dieser Arbeitsweise immer viel Diphenylbutadien. Durch Destillation läßt sich dieser Kohlenwasserstoff von dem Äthylencarbinol nicht genügend abtrennen, deshalb versuchten wir, die Hauptmenge des Diphenylbutadiens auszufrieren und unter starker Kühlung abzusaugen. Das gelblich gefärbte, ölige Filtrat behandelten wir noch zweimal in derselben Weise, bis beim Abkühlen in Kältemischung nichts Festes mehr sich ausschied. Das Öl destillierte im Hochvakuum beim Siedep. 103° über, währenddem noch festes Diphenylbutadien zurückblieb.

0,2492 g Subst.: 0,7702 g CO_2, 0,2202 g H_2O. — 0,2324 g Subst.: 0,7194 g CO_2, 0,2060 g H_2O.

$C_{18}H_{20}O$	Ber. C 83,65	H 10,14	
	Gef. „ 84,31, 84,44	„ 9,88, 9,91.	

Die Analysen zeigen, daß der Körper noch Diphenylbutadien enthält und zwar ungefähr 7,5 Proc.

Polarisation im 0,5 dm-Rohr bei 20°. $d_4^{20} = 0{,}9695$.

	C	Ca	D	Hg	Cu	F
α^0	−13,35	−15,59	−17,54	−21,57	−26,12	−30,23
$[\alpha]_4^{20°}$	−27,54	−32,16	−36,19	−44,50	−53,88	−62,37

Die polarimetrische Untersuchung erwies sich insofern als sehr interessant, als der Körper trotz der Verunreinigung mit Diphenylbutadien ein bedeutend größeres Drehvermögen besitzt, als der durch Reduktion des Acetylenderivates erhaltene (IX a).

2-Methyl-5-isopropyl-1-phenyläthylcyclohexanol (1) (VIII).

Das Phenyläthylderivat wurde erhalten, als eine Lösung von 18,5 g Phenyläthylbromid[1]) in 70 g Äther mit 2,4 g Magnesium umgesetzt und dann mit 15,4 g Tetrahydrocarvon in Reaktion gebracht wurde. Farbloses, geruchloses Öl vom Siedep. 175—176,5° bei 10 mm Druck. Ausbeute: 20 g.

0,2157 g Subst.: 0,6577 g CO_2, 0,2107 g H_2O.

$C_{18}H_{28}O$	Ber. C 83,01	H 10,84
	Gef. „ 83,19	„ 10,93.

[1]) A. **395**, 114 (1913).

Digitized by Google

Polarisation im 0,5 dm-Rohr bei 20°. $d_4^{20°} = 0{,}9585$.

	C	Ca	D	Hg	Cu	F
α°	−2,16	−2,45	−2,68	−3,13	−3,58	−4,00
$[\alpha]_4^{20°}$	−4,51	−5,12	−5,60	−5,63	−7,48	−8,35

2-Methyl-5-isopropyl-cyclohexyliden-1-acetophenon (X).

Erhitzt man 20 g Methyl-isopropyl-phenyläthinyl-cyclohexanol (Formel II) während 12 Stunden mit der 5 fachen Menge technischer Ameisensäure zum Sieden, so erhält man beim Aufarbeiten des schwarzbraun gefärbten Reaktionsproduktes ein grünlichgelbes, ziemlich dünnflüssiges Öl, das unter 10 mm Druck von 179—181° überdestilliert. Beträchtliche Mengen Harz bleiben im Destillierkolben zurück. Ausbeute: 13,5 g. Dasselbe ungesättigte Keton erhält man auch [1]), wenn man 12 g Acetylencarbinol, in 60 ccm Eisessig gelöst, langsam mit 2,4 ccm konz. Schwefelsäure vermischt. Schon beim ersten Tropfen färbt sich die Lösung gelb, dann orange, schließlich blau, wobei ein schwacher Anstieg der Temperatur beobachtet wird. Nach 24 Stunden wird auf Eis gegossen, die Säure neutralisiert und das Umlagerungsprodukt in Äther aufgenommen. Das *Semicarbazon* des Ketons schmilzt bei 156°. Der durch Zersetzung des Semicarbazons dargestellte Körper wurde, da immer noch etwas gelblich gefärbt, im Hochvakuum destilliert. Siedep. 104°. Doch verlor er dabei nicht den schwachen Farbton.

0,1994 g Subst.: 0,6160 g CO_2, 0,1666 g H_2O.

$C_{18}H_{24}O$	Ber. C 84,32	H 9,44
	Gef. „ 84,47	„ 9,35.

Polarisation im 0,5 dm-Rohr bei $t = 20°$. $d_4^{20°} = 0{,}9926$.

	C	Ca	D	Hg	Cu	F
α°	−15,48	−17,67	−19,55	−23,18	−26,98	−30,22
$[\alpha]_4^{20°}$	−31,18	−35,60	−39,39	−46,70	−54,36	−60,89

3-Methyl-1-acetyl-cyclohexanol-1 (XI).

10 g des Acetylenderivates des Methylcyclohexanols kochten wir mit 36 ccm Denigèsreagens (200 g konz.

[1]) K. H. Meyer u. K. Schuster, B. 55, 821 (1922).

Digitized by Google

Schwefelsäure, 30 g Quecksilberoxyd auf 1 Liter Wasser) am Rückflußkühler.[1]) Zuerst entstand ein weißer Niederschlag, der jedoch bei 60° verschwand. In einem Falle trat plötzlich eine heftige, explosionsartige Reaktion ein, wobei sich das Gemisch vollkommen schwarz färbte. Sonst aber war im allgemeinen der Reaktionsverlauf nicht allzu energisch. Nach einer halben Stunde hatte die anfänglich grün gefärbte Mischung eine schwarzgrüne Farbe angenommen. Darauf verdünnten wir mit Wasser und trieben den neuen Ketoalkohol mit Wasserdämpfen über. Er destillierte unter 10 mm Druck bei 104,5—106°. Ausbeute: 8 g. Der über das Semicarbazon gereinigte Körper, eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, hat einen schwach pfefferminzartigen Geruch. Siedepunkt konstant bei 105°/10 mm.

0,2075 g Subst.: 0,5274 g CO_2, 0,1908 g H_2O.

$C_9H_{16}O_2$	Ber. C 69,18	H 10,33
	Gef. „ 69,34	„ 10,29.

Polarisation im 0,5 dm-Rohr bei 20°. $d_4^{20} = 0{,}9991$.

	C	Ca	D	Hg	Cu	F
α^0	1,64	1,98	2,29	2,90	3,63	4,30
$[\alpha]_4^{20^0}$	3,28	3,96	4,58	5,80	7,28	8,67

Semicarbazon: Das in üblicher Weise dargestellte Semicarbazon wurde zur Reinigung mit Wasserdampf behandelt, bis keine öligen Bestandteile mehr übergingen. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es schöne, weiße Nadeln. Schmelzpunkt unter Zersetzung 210°.

0,2162 g Subst.: 38,16 ccm N_2 (740 mm, 17°).

$C_{10}H_{19}O_2N_3$	Ber. N 19,71	Gef. 19,84.

2-Methyl-5-isopropyl-cyclohexanol-1-methylketon (XII).

15 g des Carbinols (I) ließ man langsam zu 80 ccm einer am Rückflußkühler siedenden Denigèslösung zutropfen und erwärmte das Reaktionsgemisch noch 2 Stunden zum schwachen Kochen. Der Ketoalkohol wird mit Wasserdämpfen übergetrieben. Ausbeute: 13 g. Die Reinigung erfolgte über das Semicarbazon. Siedep. 126°/11 mm. Er

[1]) In enger Anlehnung an R. Locquin u. W. Sung, C. r. **176**, 516 (1923); Bull. **35**, 606 (1924).

Digitized by Google

besitzt einen schwachen, an Tetrahydrocarvon erinnernden Geruch.

0,2073 g Subst.: 0,5508 g CO_2, 0,2086 g H_2O.

$C_{12}H_{22}O_2$ Ber. C 72,67 H 11,19
Gef. „ 72,50 „ 11,26.

Polarisation im 0,5 dm-Rohr bei 20°. $d_4^{20} = 0{,}9662$.

	C	C	D	Hg	Cu	F
A.-E.	6563	6162	5893	5460,7	5105,6	4861
α^0	− 8,56	− 9,61	−10,43	−12,07	−13,58	−14,75
$[\alpha]_4^{20^0}$	−17,71	=19,89	−21,59	−24,98	−28,11	−30,53

Semicarbazon: Bildet beim Umkrystallisieren aus Alkohol kleine, weiße Nadeln, die bei 212° unter Zersetzung schmelzen.

0,1629 g Subst.: 24,00 ccm N_2 (738 mm, 17°).

$C_{13}H_{25}O_2N_3$ Ber. N 16,45 Gef. 16,52.

Der Verlauf der Pinakolinumlagerung bei N-Ringpinakonen;

von *Ludwig Orthner.*

[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingelaufen am 8. November 1927.)

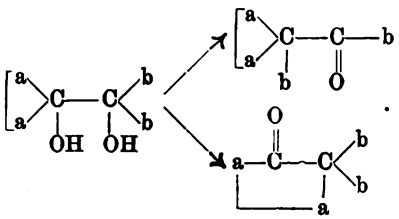
Die große Zahl von gesättigten Heterocyclen läßt infolge ihrer Beständigkeit und, unter gewissen Einschränkungen, auch ihrer Bildungsleichtigkeit den Schluß zu, daß hier Verhältnisse bezüglich der Anordnung der Ringatome vorliegen, die nur wenig abweichen von denjenigen bei gesättigten Carbocyclen, für die wir ja jetzt nach Sachse[1]) und Mohr[2]) den spannungsfreien Aufbau im Raume annehmen. Aus solchen Prinzipien ist für den

[1]) B. **23**, 1363 (1890); Ph. Ch. **10**, 203 (1892); **11**, 185 (1893).
[2]) J. pr. **98**, 321 (1918); B. **55**, 230 (1922).

Digitized by Google

Hetero-Sechsring des Piperidins und den Hetero-Siebenring seines nächsten Homologen, des Hexamethylenimins, eine räumliche spannungsfreie Anordnung der Atome zu folgern.[1]) Experimentell prüfbar ist diese Forderung durch das Studium einer Reaktion, bei der ein Stickstoff–Kohlenstoff-Sechsring in einen entsprechenden Siebenring übergehen kann, bei der aber, falls das neue Ringsystem eine größere Spannung als das alte besitzen würde, eine Ausweichreaktion unter Erhaltung des Sechsringes möglich ist.

Unter den verschiedenen Möglichkeiten wurde schließlich die Pinakolinumlagerung von N-Ringpinakonen gewählt, die den geforderten Bedingungen genügt. Nach Meerweins[2]) Untersuchungen steht fest, daß die Umlagerung bei alicyclischen Ringpinakonen nach zwei Richtungen, entweder unter Erhaltung des Ringsystems oder unter Ringerweiterung nach folgendem Schema verlaufen kann, wobei die zwei Reaktionen im Verhältnis der Geschwindigkeiten der ausschlaggebenden Teilreaktionen nebeneinander hergehen.



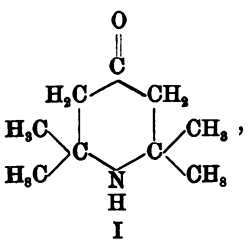
Am verhältnismäßig einfachsten zugänglich sind die Ringpinakone der Piperidinreihe. Als Ausgangsmaterial dient *Triacetonamin* (I), das mittels Cyanhydrinsynthese in das *Nitril* (II) der *2,2,6,6-Tetramethyl-4-oxy-piperidin-4-carbonsäure* (III) übergeführt wird. Diese Säure wird in Form ihres *Methylesters* der Einwirkung von *Äthylmagnesiumbromid* unterworfen. Neben dem gewünschten ditertiären Glykol, dem *2,2,6,6-Tetramethyl-4-oxy-4-(3'-oxypentyl-3')-piperidin* (IV),

[1]) Vgl. L. Orthner, A. **456**, 225 (1927).

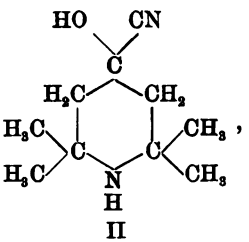
[2]) A. **376**, 152 (1910); **396**, 200 (1913); **405**, 129 (1914); **417**, 255 (1918); **419**, 121 (1919); J. pr. **104**, 289 (1922); A. **453**, 16 (1926).

Digitized by Google

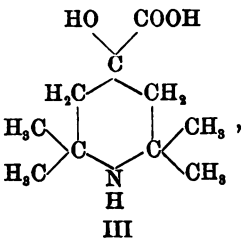
wird ein sekundär-tertiäres Glykol, das *2,2,6,6-Tetramethyl-4-oxy-4-(1'-oxypropyl-1')-pideridin* (V), erhalten, das seine Entstehung der Reduktion des bei der Einwirkung des Grignardreagenses auf den Säureester als Zwischenprodukt entstehenden *2,2,6,6-Tetramethyl-4-oxy-4-propionyl-piperidins* (VI) verdankt. Als Oxydationsäquivalent tritt *Äthylen* auf, das sich aus dem Äthylmagnesiumbromid bildet.[1])



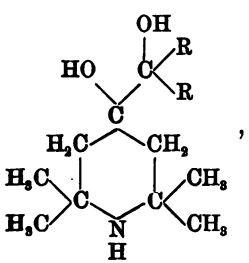
I



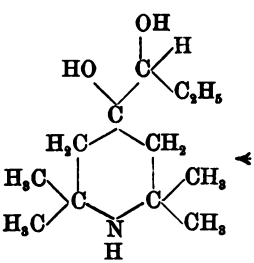
II



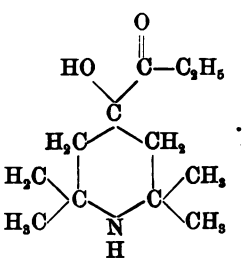
III



IV ($R = C_2H_5$), VII ($R = CH_3$),



V



VI

Durch Einwirkung von *Methylmagnesiumjodid* auf den Ester von III erhielt man das Glykol VII.

Die Umlagerung der N-Ringpinakone.

Nach vielen Versuchen wurde die Umlagerung der Pinakone schließlich mit 20-proc. Schwefelsäure oder mit 15-proc. Salzsäure ausgeführt. Bei der Aufarbeitung ergeben sich Gemische von basischen Ölen, die nur durch die fraktionierte Krystallisation ihrer Pikrate aus Lösungsmittelgemischen in langwierigem Arbeitsgange zu zerlegen

[1]) Vgl. dazu Hess u. Rheinboldt, B. 54, 2048 (1921); Meisenheimer, A. 442, 180 (1925).

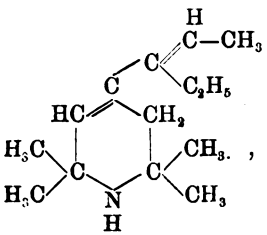
Digitized by Google

sind. Aus den Pikraten werden die Basen schließlich in Freiheit gesetzt.

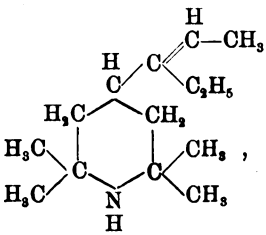
Die Umlagerung des Diäthyl-pinakons (IV), $C_{14}H_{29}O_2N$, in 20-proc. Schwefelsäure läßt unter zweimaliger Wasserabspaltung als Hauptprodukt das Butadienderivat VIII entstehen. Nebenher findet man eine Verbindung $C_{14}H_{27}N$, die als *2,2,6,6-Tetramethyl-4-pentenyl-(3')-piperidin* (IX) aufgefaßt wird (vgl. exp. Teil). Eine sichere Erklärung für die Hydrierung des Diens während der Umlagerung kann nicht gegeben werden.

Führt man die Umlagerung mit 15-proc. Salzsäure aus, so tritt als Hauptprodukt unter einmaliger Wasserabspaltung das Äthylenoxyd (X), $C_{14}H_{27}ON$, in den Vordergrund, während die Verbindungen VIII und IX nur als Nebenprodukte faßbar sind.

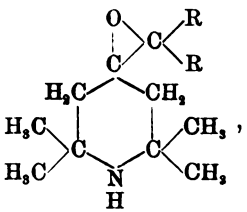
Die Umlagerung des Dimethyl-pinakons (VII), $C_{12}H_{25}O_2N$, mit verdünnter Salzsäure liefert ebenfalls Gemische von basischen Körpern, die als Pikrate durch fraktionierte Krystallisation zu trennen sind. Bei der Umlagerung bildet sich durch einmalige Wasserabspaltung das *Äthylenoxyd* (XI) $C_{12}H_{23}ON$, durch zweimalige Wasserabspaltung das Dien



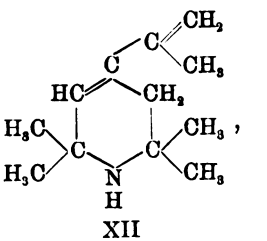
VIII



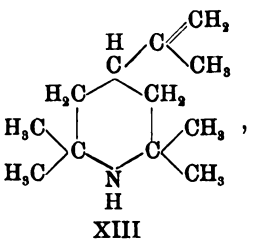
IX



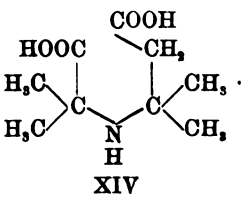
X (R = C_2H_5),
XI (R = CH_3),



XII



XIII



XIV

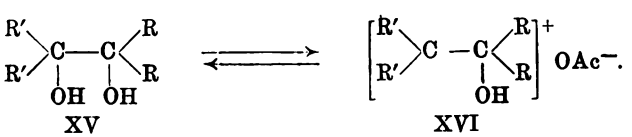
Digitized by Google

(XII), $C_{12}H_{21}N$, und die Verbindung $C_{12}H_{23}N$, die in Analogie zu IX als *2,2,6,6-Tetramethyl-4-propenyl-(2')-piperidin* (XIII) aufgefaßt wird.

Bei keinem der aus den beiden Umlagerungen anfallenden Produkte läßt sich durch Ketonreagenzien eine Carbonylgruppe nachweisen, so daß für die sauerstoffhaltigen Umlagerungsprodukte die Struktur von Pinakolinen nicht in Frage kommt. Ihre Konstitution als Äthylenoxyde wird durch die *Oxydation* bewiesen. Die beiden Verbindungen X und XI liefern ebenso wie die als Probesubstanz oxydierte *2,2,6,6-Tetramethyl-4-oxy-piperidin-4-carbonsäure* (III) die *Imino-dimethyl-essig-dimethyl-propionsäure* (XIV), die als Pikrat ihres Diäthylesters isoliert wird.

Die besprochene Reaktion verläuft also nicht im gewünschten Sinne, da keine Umlagerung eintritt, aber wir teilen dies Ergebnis mit, weil es einen Beitrag zur gegenwärtigen Auffassung der Vorgänge bei der Pinakolinumlagerung liefert.

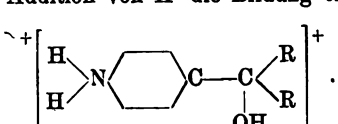
Nach Meerweins[1]) umfangreichen Untersuchungen über den Einfluß der Dielektrizitätskonstante des Mediums auf analoge Umlagerungsreaktionen ist die Pinakolinumlagerung eine intramolekulare Atomverschiebung, die stets in saurer Lösung erfolgt.



XV XVI

Damit eine Umlagerung eintreten kann, muß zuerst die Ionisation des Alkohols XV und damit die Bildung des Kations XVI erfolgen.

Der von uns untersuchte Fall unterscheidet sich von den bisher erwähnten Beispielen durch die Anwesenheit einer basischen Gruppierung im Pinakonmolekül (IV und VII). In saurer Lösung erfolgt daher durch die Addition von H^+ die Bildung eines Piperidiniumions.



XVII

[1]) A. 435, 174, 190, 207 (1923); B. 43, 1815 (1920); 55, 2500 (1922).

Digitized by Google

Das so entstandene Kation müßte nun nach Meerweins Schema noch eine positive Ladung aufnehmen (XVII), damit die oben angegebene Bedingung für den Eintritt einer Pinakolinumlagerung vorhanden ist.

Die Bildung dieses zweifach positiv geladenen Ions kann nun in Parallele gesetzt werden mit der Ausbildung der zweiten Ionisierungsstufe bei Dicarbonsäuren und Diaminen. Bei diesen Verbindungsklassen sind die Verhältnisse durch Arbeiten von Ostwald[1]), Trevor[2]), A. A. Noyes[3]) und Bredig[4]) qualitativ geklärt, und in neuerer Zeit wurden durch Untersuchungen u. a. von Bjerrum[5]), Larsson[6]), Ebert[7]) und Kuhn[8]) diese Anschauungen durch quantitative Messungen und Verknüpfung der daraus gewonnenen Ergebnisse mit anderweitig bekannten Konstanten des Atombaus erhärtet.

Zur Diskussion unseres Falles können wir zusammenfassen: sind in einem Molekül zwei zu ionisierende gleichartige Atomgruppierungen vorhanden, so findet durch das Auftreten der ersten Ionisierungsstufe eine Beeinflussung der Ausbildung der zweiten Ionisierungsstufe statt infolge der elektrostatischen Wechselwirkungen der beiden Ladungen. Dazu kommt noch die sogenannte Wirkung durch die Atomkette, eine Folge der innermolaren Elektronenvorgänge. Weiterhin wird das gegenseitige Verhältnis der beiden Ionisierungsstufen durch einen statistischen Faktor[9]) beeinflußt, so daß schließlich die zweite Dissoziationskonstante wesentlich kleiner als die erste gefunden wird.

In unserem Beispiel handelt es sich um ein Molekül, dessen beide elektrisch zu ladende Atomgruppen größenordnungsmäßig in ihrem Ionisierungsbestreben sehr verschieden sind, denn die Konstante der elektrolytischen Dissoziation des Piperidiniumsalzes ist um viele Zehnerpotenzen größer als diejenige der Pinakolingruppierung in saurer Lösung. Es muß sich also folgender Zustand des Moleküls einstellen:

Die Ausbildung der Ionenfront am Stickstoff schreitet sehr weit fort und parallel damit der Widerstand zur Aufnahme einer zweiten positiven Ladung, so daß die an und für sich sehr geringe Tendenz der Pinakolingruppierung, ein Kation zu bilden aus den eben erörternden drei Gründen nicht mehr zur Geltung kommt, mithin die Vorbedingung zur Umlagerung in Wegfall kommt.

Der *Chemischen Fabrik auf Aktien* (vormals E. Schering), Berlin, sei für die Überlassung einer großen Quantität Phoron ergebenst gedankt. Die Ausführung der Arbeit erfolgte mit Unterstützung des Van't Hoff-Fonds, wofür ebenfalls ehrerbietig gedankt sei.

---

[1]) Ph. Ch. **9**, 553 (1890). [2]) Ph. Ch. **10**, 3 (1891).
[3]) Ph. Ch. 11, 495 (1892). [4]) Ph. Ch. **13**, 289 (1894).
[5]) Ph. Ch. **106**, 220 (1923).
[6]) Z. a. Ch. **125**, 281 (1922); **140**, 292 (1924).
[7]) B. **58**, 175 (1925). [8]) B. **59**, 488 (1926).
[9]) R. Wegscheider, M. 16, 153 (1895).

Digitized by Google

Experimenteller Teil.

Triaceton-amin (I).

Man gießt einen Teil geschmolzenes Phoron unter starkem Rühren in 3—4 Teile konz. Ammoniak ($s = 0{,}911$) und schüttelt auf der Maschine bis Lösung eingetreten ist, was ungefähr 3—4 Tage dauert. Die ammoniakalische Lösung wird dann auf dem Wasserbade auf ungefähr 80° erwärmt, um die Diaminbase in das R-Amin umzuwandeln. Man kühlt ab und gewinnt die Hauptmenge des Triacetonamins durch Aussalzen mit Kochsalz. Die Mutterlauge gibt beim Einengen im Vakuum noch einen Anteil weniger reines Diacetonamin, das zur Reinigung in Wasser gelöst und ausgesalzen wird.

2,2,6,6-Tetramethyl-4-oxy-piperidin-4-carbonsäure (III).

Die Verseifung des Triaceton-amin-cyanhydrins[1]) erfolgt nach der Vorschrift des D.R.P. 91121, wobei man zweckmäßig das rohe Nitril verwendet. Die Ausbeuten bis zu dieser Stufe sind gut, so erhält man aus 500 g *Triaceton-amin* 415 g *2,2,6,6-Tetramethyl-4-oxy-piperidin-4-carbonsäure* (78,5 Proc. d. Th.).

2,2,6,6-Tetramethyl-4-oxy-piperidin-4-carbonsäure-methylester.

Die Veresterung mit Methylalkohol und Salzsäuregas erfolgt nach der Vorschrift des D.R.P. 90245. Zur Darstellung des freien Esters löst man das Esterchlorhydrat auf dem Wasserbade bis zur Sättigung in Wasser, und versetzt mit einem Überschuß von gesättigter Sodalösung, bevor die unterkühlte Lösung des Chlorhydrats krystallisiert. Dann äthert man rasch erschöpfend aus, bevor die Verseifung des Esters durch die Sodalösung einen merklichen Betrag erreicht. Aus der mit geglühtem Natriumsulfat getrockneten Ätherlösung krystallisiert beim Verdunsten des Lösungsmittels der Ester in einem für weitere Umsetzungen genügend reinen Zustand aus. Die sodaalkalische Extraktionsflüssigkeit erhitzt man zum Sieden, säuert mit Eisessig an und filtriert die ausgeschiedene 2,2,6,6-Tetramethyl-4-oxy-piperidin-4-carbonsäure ab, die wieder verestert wird. Aus 410 g Säure erhält man 410 g Esterchlorhydrat (79 Proc. d. Th.). Wenn man die aus den Mutterlaugen des Esterchlorhydrats durch Verseifung zurückgewinnbaren Mengen an Säure berücksichtigt, so ist die Ausbeute quantitativ. Aus 130 g Esterchlorhydrat erhält man 84 g Ester und 26 g freie Säure zurück (100 Proc.)

---

[1]) D.R.P. 91122.

Digitized by Google

2,2,6,6-Tetramethyl-4-oxy-4-(3'-oxypentyl-3')-piperidin (IV).

Zu einer Grignardlösung ($6^1/_2$ Mol) aus 354 g Bromäthyl und 80 g Magnesiumspänen in 800 ccm absolutem Äther läßt man unter Rühren und guter Kühlung mit Eiskochsalzmischung eine Lösung von 107 g 2,2,6,6-Tetramethyl-4-oxy-piperidin-4-carbonsäure-methylester in 400 ccm absolutem Äther zutropfen. Nach Beendigung der heftigen Reaktion läßt man 2—3 Tage bei Zimmertemperatur stehen und erhitzt zum Schluß auf dem Wasserbade.[1]) Man zersetzt die graue Reaktionsmasse mit Eiswasser und filtriert vom ausgeschiedenen Magnesiumhydroxyd ab. Das Magnesiumhydroxyd wird zweimal mit heißem Wasser ausgekocht und sämtliche Filtrate werden dann im Vakuum eingeengt, bis eine Krystallisation einsetzt, die aus Doppelsalzen der Bromhydrate eines Basengemisches mit Magnesiumbromid besteht. Zur Zerlegung wird die wäßrige Lösung der Salze mit Sodalösung versetzt, wobei sich basisches Magnesiumcarbonat in gut filtrierbarer Form abscheidet. Man filtriert, versetzt die Lösung mit viel konz. Natronlauge und extrahiert erschöpfend mit Äther im Apparat. Der Ätherauszug wird über geglühtem Natriumsulfat getrocknet und nach dem Abdampfen des Äthers im Vakuum destilliert. Bei einem Druck von 15 mm destilliert von 153—156° der Hauptanteil. Das schwachgelbliche, ölige Destillat erstarrt nach längerem Stehen zu einer strahligen Krystallmasse. Aus dem Nachlauf und dem Rückstand kann man sekundär-tertiäres Glykol (V) isolieren, das sich infolge seiner

[1]) Man kann die Grignardierung auch mit dem Esterchlorhydrat selbst durchführen. In eine Grignardlösung ($7^1/_2$ Mol) aus 409 g Bromäthyl und 90 g Magnesiumspänen in 900 ccm absolutem Äther trägt man unter heftigem Turbinieren und unter Kühlung mit Eiskochsalzmischung portionenweise 126 g staubfein pulverisiertes Ester-chlorhydrat ein. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie oben angegeben. Die Ausbeuten sind die gleichen.

Führt man die Grignardierung in einem luftdicht verschlossenen Kolben aus, so gelingt es durch Spülen mit einem trockenen Stickstoffstrom und Einleiten der Gase in Bromwasser, das in einer Nebenreaktion (vgl. S. 219) gebildete Äthylen als Äthylenbromid vom richtigen Siedepunkt nachzuweisen.

Digitized by Google

Schwerlöslichkeit in Ligroin vom ditertiären Glykol, dem es beigemengt ist, abtrennen läßt.

Man fällt daher zweckmäßig die Hauptmenge des sekundär-tertiären Glykols vor der Vakuumdestillation durch Zugabe eines großen Überschusses von Ligroin aus, vervollständigt die Fällung durch Stehenlassen im Eisschrank, filtriert, verdampft das Lösungsmittel und destilliert im Vakuum. Etwa noch im Nachlauf vorhandenes sekundär-tertiäres Glykol läßt sich dann leicht, wie oben angegeben, abtrennen.

Die Ausbeuten an Rohpinakongemisch betragen 70 bis 75 Proc. d. Th., Ansätze mit über 100 g Ester liefern schlechtere Ergebnisse (etwa 60 Proc.). Der Anteil an sekundär-tertiärem Glykol beträgt wechselnd ungefähr 10 bis 15 Proc. des Rohgemisches.

Das ditertiäre Glykol IV wird zur Analyse dreimal aus niedrig siedendem Petroläther umkrystallisiert und schmilzt dann bei 68—69°, bei einem Druck von 0,3 mm destilliert es bei 131° konstant. Es ist in allen organischen Lösungsmitteln spielend löslich und besitzt einen eigentümlich schimmlig-basischen Geruch.

0,1664 g Subst.: 0,4206 g CO_2, 0,1832 g H_2O. — 0,3207 g Subst.: 13,66 ccm $^n/_{10}$-HCl (nach Kjeldahl).[1])

$C_{14}H_{29}O_2N$ (243,2)	Ber.	C 69,07	H 12,17	N 5,75
	Gef.	„ 68,93	„ 12,32	„ 5,95.

Pikrat. Aus den Komponenten in absolut ätherischer Lösung. Umkrystallisieren aus Alkohol–Äther. Schmelzp. 135°.

0,2238 g Subst.: 0,4173 g CO_2, 0,1384 g H_2O. — 0,2036 g Subst.: 0,3786 g CO_2, 0,1243 g H_2O. — 5,300 mg Subst.: 0,567 ccm N (25°, 750 mm).

$C_{20}H_{32}O_9N_4$ (470,3)	Ber.	C 51,03	H 6,86	N 11,92
	Gef.	„ 50,87, 50,73	„ 6,92, 6,83	„ 12,13.

2,2,6,6-Tetramethyl-4-oxy-4-(1'-oxypropyl-1')-piperidin (V).

Das Rohprodukt wird aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin umkrystallisiert. Die schönen prismatischen

[1]) Die Stickstoffwerte nach Dumas sind meist zu hoch infolge Methanabspaltung. Richtige Werte erhält man nur bei ganz geringer Verbrennungsgeschwindigkeit.

Digitized by Google

Nadeln schmelzen bei 131,5°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester und Chloroform; in der Wärme in Benzolkohlenwasserstoffen, Tetrachlorkohlenstoff und Äther; schwer löslich in Petroläther und Ligroin.

0,2345 g Subst.: 0,5731 g CO_2, 0,2450 g H_2O. — 6,085 mg Subst.: 0,356 ccm N (23°, 749 mm). — 0,1408 g in 19,642 g Naphtalin: 0,225° Depression.

$C_{12}H_{25}O_2N$ (215,2)				
Ber.	C 66,91	H 11,71	N 6,51	Mol.-Gew. 215,2
Gef.	„ 66,65	„ 11,68	„ 6,65	„ 219,8.

Pikrat. Aus der benzolischen Lösung der Base mit absolut ätherischer Pikrinsäure. Umkrystallisieren aus Alkohol–Äther. Schmelzpunkt 179—180°.

0,1915 g Subst.: 0,3423 g CO_2, 0,1093 g H_2O. — 6,090 mg Subst.: 0,657 ccm N (24°, 761 mm).

$C_{18}H_{26}O_9N_4$ (242,3)			
Ber.	C 48,84	H 6,38	N 12,38
Gef.	„ 48,77	„ 6,40	„ 12,41.

2,2,6,6-Tetramethyl-4-oxy-4-(2'-oxypropyl-2')-piperidin (VII).

Man trägt in eine Grignardlösung (7 Mol) aus 405 g Jodmethyl, 69 g Magnesium und 800 ccm absolutem Äther 102 g staubfein gepulvertes 2,2,6,6-Tetramethyl-4-oxy-piperidin-4-carbonsäure-methylester-chlorhydrat portionenweise unter heftigem Turbinieren und starker Kühlung ein. Die weitere Aufarbeitung erfolgt nach der beim homologen Glykol (IV) gegebenen Vorschrift.

Das sich ölig abscheidende Pinakon erstarrt bald zu einer Krystallmasse. Umkrystallisieren aus Benzol ergibt Krystalle vom Schmelzp. 120,5°. Im Vakuum destilliert die Verbindung bei einem Druck von 13 mm bei 132—133°. Erhalten wurden 70 g Rohpinakon (87 Proc. d. Th.).

8,245 mg Subst.: 20,110 mg CO_2, 8,745 mg H_2O.

$C_{12}H_{25}O_2N$ (215,3)		
Ber.	C 66,93	H 11,70
Gef.	„ 66,54	„ 11,87.

Pikrat. Aus der benzolischen Lösung der Base mit absolut ätherischer Pikrinsäurelösung, rein in Nadeln vom Schmelzp. 185,5—186°.

5,700 mg Subst.: 0,628 ccm N (15°, 750 mm).

$C_{18}H_{27}O_9N_4$ (444,4) Ber. N 12,61 Gef. N 12,62.

Digitized by Google

Umlagerungsversuche mit dem ditertiären Glykol (IV).

Die Umlagerung mit konz. Schwefelsäure bei — 10° bewirkt vollständige Verharzung, Bisulfitlauge wirkt nicht umlagernd.

50 g Pinakon werden mit 400 g 20-proc. Schwefelsäure 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Man kühlt ab und versetzt mit einem Überschuß konz. Natronlauge. Ausäthern, Trocknen des ätherischen Auszuges mit geglühtem Natriumsulfat, Verdampfen des Äthers und Vakuumdestillation. Das schwach gelbliche Destillat siedet bei einem Druck von 12 mm wie folgt:

von 104—107° wenig Vorlauf,
„ 107—114° 25 g,
„ 114—125° 8 g,
„ 145—155° 2 g (dickes Öl, das teilweise erstarrt und nach dem Umkrystallisieren als sekundäres-tertiäres Tetramethyl-Glykol V vom Schmelzp. 131,5° [Mischschmelzpunkt] erkannt wird).

Im Destillierkolben bleibt ein brauner, glasiger Rückstand. Das Basengemisch gibt kein *Oxim*, *Semicarbazon*, *Hydrazon*, *Phenylhydrazon*, *p-Nitro-phenylhydrazon*. Krystallisierte Umsetzungsprodukte mit *Jodmethyl*, *Phenylisocyanat* und *Toluolsulfo-hydrazin* werden nicht erhalten.

Pikrate. Das Basengemisch löst man in der 20fachen Gewichtsmenge absoluten Äthers und bringt die Lösung in einen weithalsigen Rundkolben. Im Hals des Kolbens befestigt man mittels feinen Blumendrahtes eine kleine Soxhlethülse, in der sich die berechnete Menge Pikrinsäure befindet. Man kocht nun solange unter Rückfluß, bis die Pikrinsäure in Lösung gegangen ist. Die Pikrate scheiden sich am Boden des Siedekolbens meist krystallin ab.

Die so aus einzelnen Fraktionen des Umlagerungsgemisches erhaltenen Rohpikrate werden unter Anwendung von Lösungsmittelgemischen in langwieriger und oft wiederholter Fraktionierung in Komponenten zerlegt, die auch unter dem Polarisationsmikroskop einheitlich sind. Es wurden so die Pikrate der ungesättigten Basen VIII und IX isoliert.

Digitized by Google

2,2,6,6-Tetramethyl-4-(3'-pentenyl-3',4')-piperidein-Δ-4,5 (VIII.)

Man schüttelt das fein pulverisierte und mit ein wenig Alkohol befeuchtete Pikrat im Scheidetrichter mit Glasperlen und Salzsäure 1:1, filtriert durch eine Glasnutsche von der ausgeschiedenen Pikrinsäure ab und entfernt aus der salzsauren Lösung den Rest der Pikrinsäure durch Ausschütteln mit Nitrobenzol und dann mit Äther. Dann engt man auf dem Wasserbade ein, übersättigt mit Natronlauge und extrahiert mit Äther. Die Vakuumdestillation des nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibenden fast farblosen Öles ergibt bei 15 mm eine Hauptfraktion von 110—120° und einen Nachlauf von 120—126°, in dem sich lange nadelige Prismen abscheiden. Durch Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus Petroläther erhält man Krystalle vom Schmelzp. 62,5°, die sich als das Äthylenoxyd (X) erweisen. Nach Abtrennen der Krystalle ergibt eine nochmalige Destillation bei 13 mm:

einen Vorlauf bis 109° . . . . (1 Teil),
eine Hauptfraktion 109—113° . . (9 Teile),
einen Nachlauf 113—116° . . . (3 Teile).

Um diese Veränderung der doppelt ungesättigten Base unter dem Einfluß der Salzsäure zu vermeiden, wurde die Zerlegung des Pikrates unter möglichst gelinden Bedingungen durchgeführt, wobei die Temperatur nicht über 40° stieg. Man kommt so zu Basen, die im Vakuum konstant sieden (eine geringe Menge Vor- und Nachlauf wird immer erhalten). Man erhält aus 10,6 g Pikrat 4,2 g bei 13 mm von 109—110° siedende Base (85 Proc. d. Th.). Die farblose Base besitzt einen eigentümlichen, etwas an Coniin erinnernden Geruch und reagiert mit saurer Permanganatlösung sofort unter Entfärbung. Die sehr empfindliche Base läßt sich nicht ganz analysenrein erhalten.

2,847 mg Subst.: 8,390 mg CO_2, 3,120 mg H_2O (Fraktion 13 mm, 109,5°). — 0,1294 g Subst.: 0,3797 g CO_2, 0,1427 g H_2O (Fraktion 11 mm, 104,5—105,5°). — 3,680 mg Subst.: 0,216 ccm N (17°, 760 mm). — 6,215 mg Subst.: 0,348 ccm N (18°, 765 mm).

$C_{14}H_{25}N$ (207,2)	Ber.	C 81,08	H 12,16	N 6,76
	Gef.	„ 80,40, 80,05	„ 12,61, 12,34	„ 6,96 6,61.

Digitized by Google

Pikrat. Prismen aus Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Schmelzp. 136—137°.

0,1738 g Subst.: 18,9 ccm N (14°, 760 mm). — 0,1540 g Subst.: 16,8 ccm N (14°, 760 mm). — 3,750 mg Subst.: 0,412 ccm (19°, 763 mm).

$C_{20}H_{28}N_4O_7$ (434,3) Ber. N 12,91
Gef. N 12,93, 12,97, 12,90.

2,2,6,6-Tetramethyl-4-pentenyl-(3')-piperidin (IX).

Die Zerlegung erfolgt analog und ergibt ein basisches ungesättigtes Öl, das im Vakuum von 11 mm bei 110—112° siedete und wegen seiner Empfindlichkeit nicht analysenrein zu erhalten war.

7,990 mg Subst.: 23,100 mg CO_2, 8,745 mg H_2O.

$C_{14}H_{27}N$ (209,24) Ber. C 80,29 H 13,01
Gef. „ 78,95 „ 12,25.

Pikrat. Aus den Komponenten, feine Prismen aus Benzol. Schmelzp. 163°.

5,206 mg Subst.: 10,480 mg CO_2, 3,075 mg H_2O. — 4,955 mg Subst: 9,99 mg CO_2, 2,94 mg H_2O. — 5,124 mg Subst.: 0,577 ccm N (24°, 753 mm). — 7,060 mg Subst.: 0,799 ccm N (24°, 753 mm).

$C_{20}H_{30}O_7N_4$ (438,28).
Ber. C 54,76 H 6,89 N 12,79
Gef. „ 54,90, 54,99 „ 6,61, 6,64 „ 12,82, 12,88.

Umlagerungsversuche mit 15-proc. Salzsäure.

10 g Pinakon (IV) werden mit Salzsäure 1:1 neutralisiert und dann mit 150 g 15-proc. Salzsäure 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei der Umlagerung mit verdünnter Schwefelsäure. Aus dem Umlagerungsgemisch von 100 g Pinakon destillierten bei einem Druck von 11 mm von 110—120° 19,3 g, 120 bis 130° 18 g, 130—140° 23 g, 140—170° 5 g.

Die Fraktionen von 120—140° erstarren teilweise; durch Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus Petroläther erhält man 22 g der bei 62,5° schmelzenden Krystalle (Äthylenoxyd X). Die Fraktion von 140—170° setzt ebenfalls Krystalle ab, die sich nach dem Umkrystallisieren aus Benzol und Ligroin als das sek.-tert. Glykol V vom Schmelz-

Digitized by Google

punkt 131,5° erweisen. Die flüssigen Anteile geben kein Semikarbazon.

Pikrate. Die Darstellung der Pikrate des flüssigen Teiles des Umlagerungsgemisches erfolgt nach der oben angegebenen Vorschrift. Durch die langwierige Fraktionierung wird neben den zwei bei der Umlagerung mit verdünnter Schwefelsäure isolierten Pikraten von VIII und IX das Pikrat des *4,4'-Oxido-2,2,6,6-tetramethyl-4-pentyl-(3')-piperidins* (X) isoliert. Die freie Verbindung schmilzt aus Petroläther umkrystallisiert bei 62,5°. Sie ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln spielend löslich. Die campherähnlichen, plastischen Krystalle sublimieren sehr leicht und man kann diese Eigenschaft zur Reinigung benützen.

6,499 mg Subst.: 17,510 mg CO_2, 7,000 mg H_2O. — 5,687 mg Subst.: 15,580 mg CO_2, 6,160 mg H_2O.

$C_{14}H_{37}ON$ (225,2) Ber. C 74,59 H 12,09
Gef. „ 73,61[1]), 74,74 „ 12,07, 12,12.

Pikrat. Aus der ätherischen Lösung der Komponenten, Schmelzpunkt 170,5°.

5,830 mg Subst.: 0,626 ccm N (22°, 753 mm). — 4,959 mg Subst.: 0,490 ccm N (18°, 750 mm). — 6,510 mg Subst.: 0,701 ccm N (23°, 754 mm).

$C_{20}H_{30}O_8N_4$ (454,3) Ber. N 12,34 Gef. N 12,31, 12,34, 12,32.

Umlagerungsversuche mit dem ditertiären Glykol (VII).

Man kocht 10 g Pinakon mit 150 g 15-proc. Salzsäure 4 Stunden am Rückflußkühler. Die Aufarbeitung erfolgt nach der oben gegebenen Vorschrift. Die Ausbeuten sind nicht befriedigend, da sehr starke Verharzung eintritt, deshalb wurde die Umlagerung mit 10-proc. Salzsäure durch 4 stündiges Kochen ausgeführt. Aus 40 g Pinakon erhält man ein Öl, von dem bei einem Druck von 12 mm von 107—120° 16,2 g, 120—130° 1,8 g, 193—198° 12,2 g sieden (80 Proc. d. Th.).

---

[1]) Bei dieser Analysenserie wurden die Kohlenstoffwerte immer um ½ Proc. zu niedrig gefunden.

Digitized by Google

Semicarbazidchlorhydrat reagiert mit keiner der drei Fraktionen. Nach längerem Stehen krystallisieren alle Fraktionen zum Teil. Aus den Fraktionen 1 und 2 werden Krystalle erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 62° schmelzen und ein Pikrat vom Schmelzpunkt 195—196° liefern (Äthylenoxyd XI). Aus der Fraktion 3 werden sehr wenig Krystalle vom Schmelzp. 77 bis 77,5° erhalten, die ein bei 253° schmelzendes Pikrat geben. Die öligen Anteile und was aus den zum Abpressen der Krystalle benützten Tonscherben durch Extraktion mit Äther gewonnen wurde, werden in die Pikrate verwandelt und fraktioniert krystallisiert.

Es wird das Pikrat von XI (Schmelzp. 195—196°) als Hauptprodukt erhalten; daneben findet man in geringer Menge auch die Pikrate von XII (Schmelzp. 197—180°) und von XIII (Schmelzp. 253°).

4, 4'-Oxido-2, 2, 6, 6-tetramethyl-4-isopropyl-piperidin (XI).

Das Äthylenoxyd bildet Krystalle vom Schmelzp. 62° und gleicht in seinen Eigenschaften dem beschriebenen Äthylenoxyd X der Diäthyl-reihe.

4,054 mg Subst.: 10,768 mg CO_2, 4,306 mg H_2O.

$C_{13}H_{23}ON$ (197,3)	Ber. C 72,99	H 11,75
	Gef. „ 72,45	„ 11,88.

Pikrat aus den Komponenten in ätherischer Lösung. Schmelzpunkt 195—196°.

6,582 mg Subst.: 0,777 ccm N (18°, 747 mm).

$C_{18}H_{26}O_8N_4$ (426,4)	Ber. N 13,13	Gef. N 13,33.

Pikrat des 2, 2, 6, 6-Tetramethyl-4(2'-propenyl)-piperideins-Δ 4, 5 (XII).

(179—180°) derbe spießige Krystalle aus Benzol-Chloroform.

5,582 mg Subst.: 10,865 mg CO_2, 3,055 mg H_2O. — 4,840 mg Subst.: 9,41 mg CO_2, 2,69 mg Wasser. — 7,728 mg Subst.: 0,948 ccm N (22°, 754,5 mm).

$C_{18}H_{24}O_7N_4$ (408,23)	Ber. C 52,91	H 5,93	N 13,73
	Gef. „ 53,09	„ 6,12	„ —
	„ 53,02	„ 6,22	„ —
	„ —	„ —	„ 14,09.

Pikrat des 2, 2, 6, 6-Tetramethyl-4(2'-propenyl)-piperidins (?) (XIII).

(Schmelzpunkt 253°) plattige Krystalle aus Benzol-Tetrachlorkohlenstoff.

Digitized by Google

4,340 mg Subst.: 8,41 mg CO_2, 2,37 mg H_2O. — 8,452 mg Subst.: 1,005 ccm N (21°, 754 mm). — 6,178 mg Subst.: 0,754 ccm N (25°, 746 mm).

$C_{18}H_{26}O_7N_4$ (410,25)	Ber. C 52,62	H 6,39	N 13,66
	Gef. „ 52,85	„ 6,11	„ —
	„ —	„ —	„ 13,70
	„ —	„ —	„ 13,72.

Durch Zerlegung des Pikrats erhält man eine weiße krystallisierte Substanz vom Schmelzp. 77—77,5°, die jedoch wegen zu geringer Menge nicht näher untersucht werden konnte.

Oxydation der 2,2,6,6-Tetramethyl-4-oxy-piperidin-4-carbonsäure (III).

10 g der Säure werden mit 15 g trocknem CrO_3 und 30 ccm konz. Schwefelsäure in 300 ccm Wasser 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach $^1/_2$ Stunde gibt man noch 1,5 g CrO_3 zu. Man fällt mit Ammoniak das Chromhydroxyd aus und dampft das Filtrat zur Trockne ein. Die im Exsiccator getrockneten und fein pulverisierten Ammonsalze werden in absolutem Äthylalkohol durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoffgas in der Siedehitze verestert. Man filtriert nach 1 stündigem Kochen von dem ungelösten Ammonchlorid ab und destilliert im Vakuum Alkohol und gebildeten Essigester ab. Aus den hinterbleibenden sirupösen Esterchlorhydraten macht man mit konz. Kaliumcarbonatlösung die Ester frei und nimmt sie in Äther auf. Man trocknet über geglühtem Natriumsulfat, verdampft den Äther und destilliert im Vakuum. Bei einem Druck von 13 mm erhält man von 80° ab einen Vorlauf, während bei 131° eine konstant siedende Fraktion übergeht. Die Hauptfraktion liefert das Pikrat *des Diäthylesters der Imino-dimethyl-essig-dimethyl-propionsäure* (XIV).

Aus Äther–Alkohol rhombische Täfelchen. Schmelzp. 127—128°.

5,405 mg Subst.: 9,250 mg CO_2, 2,825 mg H_2O. — 9,150 mg Subst.: 0,960 ccm N (24°, 752 mm).

$C_{19}H_{28}O_{11}N_4$ (486,3)	Ber. C 46,89	H 5,80	N 11,53
	Gef. „ 46,67	„ 5,85	„ 11,70.

Digitized by Google

Oxydation des Äthylenoxyds (X).

22,5 g Äthylenoxyd werden mit 25 g trocknem Chromtrioxyd in 66 ccm konz. Schwefelsäure und 660 ccm Wasser 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Aufarbeitung wie oben angegeben. Aus der Hauptfraktion der Vakuumdestillation der Ester wurde ein Pikrat isoliert vom Schmelzp. 127—128°. Identisch mit dem Pikrat des Diäthylesters der Imino-dimethyl-essig-dimethyl-propionsäure (Mischschmelzpunkt).

Oxydation des Äthylenoxyds (XI).

Die Oxydation wurde analog mit 3,24 g der Base ausgeführt. Aus dem im Vakuum destillierten Estergemisch ließ sich ebenfalls das Pikrat des Diäthylesters der Imino-dimethyl-essig-dimethyl-propionsäure isolieren (Schmelzp. 127—128°).

Die Oxydation des *2, 2, 6, 6-Tetramethyl-4-propenyl-piperidins* (XIII) gibt bei der Aufarbeitung der mit Äthylalkohol veresterten Produkte ein Pikrat vom Schmelzp. 193—194°, dessen Menge jedoch zur Analyse nicht ausreichte. Bestimmt kann jedoch hieraus auf die Abwesenheit einer Doppelbindung im Piperidinring geschlossen werden, da sonst die Imino-dimethyl-essig-dimethyl-propionsäure bei der Oxydation hätte auftreten müssen.

Die Konstitution der Usninsäure; [1])

von *Clemens Schöpf* und *Karl Heuck*.[2])

[Aus den Chemischen Laboratorien der Universität Freiburg i. B. und der Bayrischen Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingelaufen am 15. November 1927.)

Von den etwa 140 Flechtenstoffen, die man bisher als charakteristische Stoffwechselprodukte der Flechten kennt, sind bis heute nur verhältnismäßig wenige in ihrer Konstitution aufgeklärt. Immerhin lassen sich schon einige große Gruppen erkennen.[3])

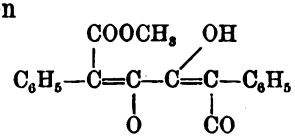
[1]) Vorgetragen auf der Tagung Südwestdeutscher Chemiedozenten in Frankfurt a. M. am 2. Oktober 1927.

[2]) z. T. mitbearbeitet von Alfred Kraus.

[3]) Vgl. Zopf, Die Flechtenstoffe. Jena 1907.

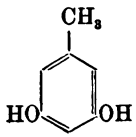
Digitized by Google

Am längsten bekannt ist die Konstitution der *Vulpinsäure*, des typischen Vertreters der Pulvinsäuregruppe, deren Konstitution

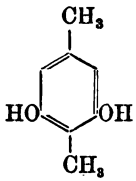


Vulpinsäure

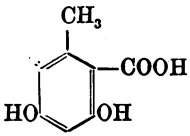
durch die analytischen Untersuchungen von Spiegel ermittelt und durch die Synthese von Volhard bestätigt wurde.[1]) Dann kennt man eine Reihe von Flechtensäuren, wie z. B. die *Proto-lichesterinsäure*[2]), die ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften nach nur *aliphatischer* Natur sein können. Aus einer großen Zahl von Flechtensäuren hat man als Spaltstücke *Orcin* und *β-Orcin* erhalten; Orcin und β-Orcin bilden sich dabei durch CO_2-Abspaltung



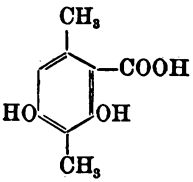
Orcin



β-Orcin



Orsellinsäure



β-Orcincarbonsäure

aus den primär entstehenden Carbonsäuren, der *Orsellinsäure* bzw. *β-Orcincarbonsäure*. Als Beispiele seien erwähnt die *Lecanorsäure*, die von E. Fischer auch synthetisch erhalten wurde[3]), die ein Didepsid der Orsellinsäure darstellt. Ferner das von Pfau[4]) in seiner Konstitution aufgeklärte *Atranorin*, das eine der verbreitetsten Flechtensäuren darstellt. Schließlich gibt es noch eine Reihe von Anthracenderivaten, wie das *Parietin* unter den Flechtenstoffen.

---

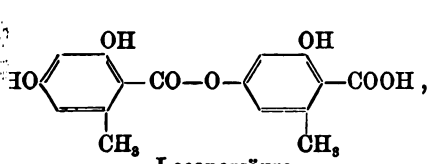
[1]) A. Spiegel, A. 219, 1 (1883); J. Volhard, A. 282, 1 (1894); vgl. P. Karrer, K. A. Gehrckens u. W. Heuss, Helv. 9, 446 (1926); Mazza, C. 1926, II, 1037.

[2]) Vgl. Asahina, Journ. Pharmac. Soc. Japan 1927, Nr. 539, 1; C. 1927, II, 265.

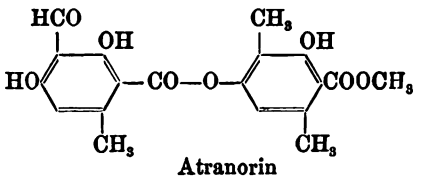
[3]) E. Fischer u. Herm. O. L. Fischer, B. 46, 1143 (1913).

[4]) Helv. 9, 650 (1926).

Digitized by Google



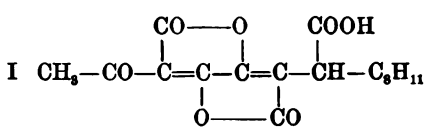
Lecanorsäure



Atranorin

I.

Die gelb gefärbte *Usninsäure*, deren Formel $C_{18}H_{16}O_7$ sichersteht, die eine der verbreitetsten Flechtenstoffe darstellt — sie ist in etwa 70 Flechten bisher aufgefunden worden[1]) —, scheint keiner dieser Gruppen anzugehören. Wegen ihres häufigen Vorkommens in Flechten und wegen ihrer eigenartigen chemischen Eigenschaften ist sie früher viel bearbeitet worden. Nach ihrer Entdeckung im Jahre 1843 durch Rochleder und Heldt[2]) in Liebigs Laboratorium in Gießen ist die Usninsäure von Knop, Stenhouse, H. Salkowski, Paternò, Hesse, Zopf u. a.[3]) untersucht worden, aber erst Oskar Widman brachte in den Jahren 1899 und 1902 in ausgezeichneten Arbeiten[4]) Ordnung in das auf diesem Gebiet herrschende Durcheinander. Auf Grund der vorausgegangenen und seiner eigenen Untersuchungen glaubte er die Konstitution der Usninsäure ausdrücken zu können durch die Strukturformel I, die bis



heute unwidersprochen geblieben ist.

Daß diese Formel nicht richtig ist, wurde von dem einen von uns zusammen mit A. Kraus[5]) nachgewiesen. Usninsäure gibt bei der Bestimmung der aktiven Wasserstoffatome nach Zerewitinoff eine Methanmenge, die *drei*

[1]) Vgl. Zopf, Die Flechtenstoffe 1907, 101 u. f.; ferner A. Kraus, „Zur Kenntnis der Usninsäure", Dissertation, Universität Freiburg i. B. 1925.

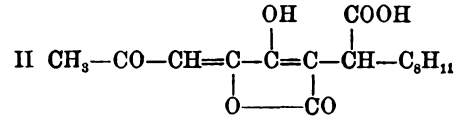
[2]) A. **48**, 11 (1843). [3]) Literatur bei Zopf, a. a. O.

[4]) A. **310**, 230 (1900); **324**, 139 (1902).

[5]) Diss. Freiburg i. Br. 1925.

Digitized by Google

aktiven Wasserstoffatomen entspricht, während nach Widmans Formel höchstens zwei zu erwarten sind, wenn man annimmt, daß das Carbonyl in der Enolform reagiert. Ferner ließ sich zeigen, daß die *Decarbousninsäure* $C_{17}H_{18}O_6$ [1]), die aus Usninsäure beim Erhitzen mit wasserhaltigen Lösungsmitteln unter Aufnahme von $1\,H_2O$ und Abspaltung von $1\,CO_2$ entsteht, die eine zweibasische Säure ist und daher nach Widman der Formel II entsprechen müßte, kein



II

Carboxyl enthält. Es gelang nämlich, sie bei Gegenwart von Pyridin mit Essigsäureanhydrid zu acetylieren, wobei sich eine farblose *Triacetyl-* und eine messinggelbe *Tetraacetyl-decarbousninsäure* isolieren ließen. In diesen Acetylverbindungen, die sich aus Alkohol unverändert umkrystallisieren lassen, also keine Säureanhydride darstellen können, sind alle sauren Gruppen besetzt. Sie sind in Soda unlöslich, in Alkali nur unter Zersetzung löslich; gleichzeitig mit den sauren Eigenschaften ist auch die Eisenchloridreaktion der Decarbousninsäure verschwunden. Daraus folgt, daß die Decarbousninsäure keine Carbonsäure, sondern ein *Enol* ist, und aus der Bildungsweise der Decarbousninsäure folgt weiter, daß auch Usninsäure selbst ein Enol ist, eine Tatsache, die übrigens mit größter Wahrscheinlichkeit schon aus dem von Widman festgestellten Verhalten der Usninsäure, aus der Eisenchloridreaktion, aus dem gleichzeitigen Verschwinden von Eisenchloridreaktion und sauren Eigenschaften bei der Bildung des Oxim-anhydrids und Bisphenylhydrazid-anhydrids der Usninsäure [2]) hervorging. Daß dabei Usninsäure eine sehr starke Säure ist, die sich glatt in Bicarbonat löst und auch Essigsäure aus Natriumacetat in Freiheit setzt, spricht nicht gegen ihre

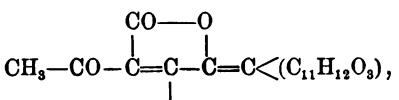
[1]) Paternò, Gazz. 6, 113 (1876); 12, 234 (1882); Hesse, A. 284, 165 (1895); Zopf, A. 288, 52 (1895); Widman, A. 310, 267 (1900).

[2]) Vgl. Teil III dieser Arbeit.

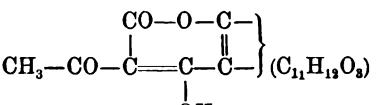
Digitized by Google

Enolnatur, da eine ganze Reihe von Enolen bekannt sind, die ebenso stark sauer sind.[1])

So mußte die Struktur der Usninsäure jetzt ausgedrückt werden durch eine etwas abgeänderte Formel IIIa bzw. IIIb, die alle von den früheren Beobachtern, von Widman und zusammen mit A. Kraus festgestellten Umsetzungen der Usninsäure zu verstehen gestattete. Von den drei Sauerstoffatomen des unbekannten Restes $C_{11}H_{12}O_3$ mußte dabei mindestens eines acetylierbar sein, wie aus dem Auftreten einer mit Essigsäureanhydrid in Pyridin erhältlichen



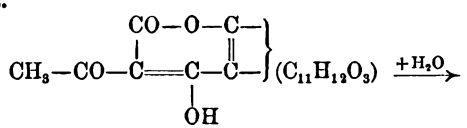
IIIa



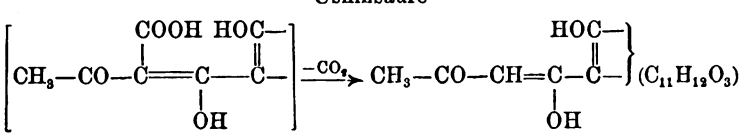
IIIb

Diacetyl-usninsäure hervorging, die eine einbasische Säure ist, also das saure Enol-hydroxyl noch frei enthält.

Wie schon Widman richtig erkannte, ist die Usninsäure also ein Derivat des *Acetessigesters.* Der Übergang in *Decarbousninsäure* entspricht der Ketonspaltung des Acetessigesters.



Usninsäure



Decarbousninsäure

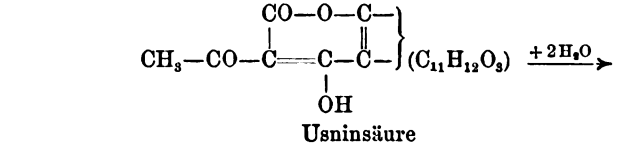
Der Übergang in *Usnetinsäure*[2]) $C_{14}H_{14}O_6$ mit starkem Alkali entspricht der Säurespaltung des Acetessigesters,

[1]) Einige derartige Enole sind von A. Kraus, Diss. 1925 zusammengestellt worden.

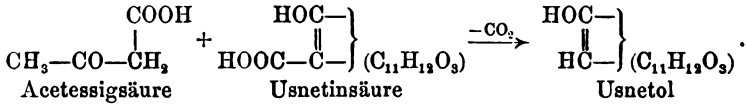
[2]) H. Salkowski, B. 8, 1459 (1875) hat diese Verbindung zuerst dargestellt; Paternò, Gazz. 12, 289 (1882) hat als erster die Zusammensetzung dieser Säure, die er „Pyrousnetinsäure" nannte, richtig

Digitized by Google

wobei die hier neben Usnetinsäure entstehende Acetessigsäure weiter in Aceton und Kohlendioxyd bzw. 2 Moleküle Essigsäure zerfällt.



Usninsäure



Acetessigsäure Usnetinsäure Usnetol

Dieser Übergang in Usnetinsäure entspricht einem verhältnismäßig weitgehenden Abbau der Usninsäure, der von H. Salkowski noch eine Stufe weitergetrieben wurde. Er zeigte, daß die Usnetinsäure beim Erhitzen für sich ein Molekül Kohlendioxyd verliert und in eine gelbe Verbindung, das *Usnetol* $C_{13}H_{14}O_4$ übergeht.[1])

II.

Die nächste Aufgabe war die Konstitutionsermittlung des *Usnetols.* Behandelt man in Chloroform gelöstes Usnetol $C_{13}H_{14}O_4$ mit sehr verdünntem Ozon, so kann man nach dem Zersetzen mit Wasser in einer Ausbeute von etwa 20 Proc. d. Th. eine schön krystallisierte, farblose Verbindung der Zusammensetzung $C_{13}H_{14}O_6$ fassen, die nach der Analyse so zustande kam, daß eine Doppelbindung unter Bildung zweier Carbonylgruppen aufgesprengt wurde. Diese Doppelbindung, die sich auch durch katalytische

---

erkannt. Wir wählen die von dem Entdecker vorgeschlagene Bezeichnung *Usnetinsäure* [A. **314**, 109 (1900)], die auch der Bezeichnung Paternòs am nächstens kommt. Hesse hat später [J. pr. (2) **63**, 526 (1901); **65**, 540 (1902)] die gleiche Verbindung als „Usnidinsäure" bezeichnet. Über die Identität der von diesen verschiedenen Forschern erhaltenen Spaltsäuren vgl. Widman, A. **324**, 155 (1902).

[1]) B. 8, 1461 (1875). Auch hier hat Paternò, Gazz. **12**, 242 (1882) als erster die Zusammensetzung richtig erkannt. Wir bezeichnen diese Verbindung mit Salkowski u. Paternò als *Usnetol.* Hesse hat später [J. pr. (2) **65**, 545 (1902)] die gleiche Verbindung „Usnidol" genannt.

Digitized by Google

Hydrierung nachweisen läßt, muß daher in einem Ring stehen, da ja das Spaltprodukt noch alle Kohlenstoffatome des Usnetols enthält. Viel wichtiger ist, daß die Verbindung $C_{13}H_{14}O_6$ beim kurzen Erwärmen mit verdünntem Alkali glatt 3 Moleküle *Essigsäure* abspaltet. Man erhält in quantitativer Ausbeute *Methyl-phloroglucin* (IX).

$C_{13}H_{14}O_6 + 3H_2O \longrightarrow 3CH_3.COOH + C_7H_8O_3$ (Methyl-phloroglucin).

Einer der drei Essigsäurereste, die dabei abgespalten werden, ist als solcher schon im Molekül des Usnetols vorhanden. Das Usnetol verliert beim Erhitzen mit Alkali auf höhere Temperatur 1 Molekül Essigsäure und geht in guter Ausbeute in eine Verbindung $C_{11}H_{12}O_3$[1]) über, die nichts anderes darstellt, als *4,6-Dioxy-2,3,7-trimethylcumaron* (VII). Die Konstitution geht daraus hervor, daß beim Behandeln des Diacetylderivates des Spaltstückes $C_{11}H_{12}O_3$ mit Ozon[2]),

---

[1]) Dieses Spaltstück hat offenbar schon Paternò, Gazz. 12, 244 (1882) in Händen gehabt; er gibt den richtigen Schmelzpunkt, die richtige Zusammensetzung und beschreibt das mit Acetylchlorid erhaltene Diacetylprodukt vom Schmelzp. 141—142°. Er erhielt diese Verbindung durch trockne Destillation (CO_2-Abspaltung) aus seiner „Pyrousninsäure" $C_{12}H_{12}O_5$, die er mit starkem Alkali aus Usninsäure [Gazz. 6, 127 (1876)] gewonnen hatte, die offenbar die 5-Carbonsäure des Cumarons $C_{11}H_{12}O_3$ darstellt, und die aus der Usnetinsäure durch Abspaltung des Acetylrestes an C_7 entstand, in der gleichen Weise wie Usnetol mit Alkali diesen Acetylrest verliert. Wir haben bei der Untersuchung der Alkalispaltung der Usninsäure manchmal Säuren als Nebenprodukte erhalten, die bei der trocknen Destillation *farblose* Destillate gaben, die nicht Usnetol waren. Wir haben diese Beobachtung nicht weiter verfolgt, da wir immer nur sehr wenig von diesen Säuren erhielten; unsere Methode der Alkalispaltung der Usninsäure war so ausgearbeitet, daß sie ein Maximum an Usnetinsäure lieferte.

Für das Auftreten eines Spaltstückes $C_8H_{16}O$, das Manzo Nakao (Journ. Pharm. Soc. Japan 1923, Nr. 496, 30; C. 1925, II, 1769) isoliert haben will, das schon wegen seines hohen Wasserstoff- und geringen Kohlenstoffgehalts völlig von der Zusammensetzung aller anderen Spaltstücke der Usninsäure abweicht, läßt unsere Usninsäureformel keinen Raum.

[2]) Wir haben auch die Verb. VII selbst mit Ozon gespalten und dabei das Spaltstück VIII in krystallisierter Form erhalten. Vgl. exp. Teil.

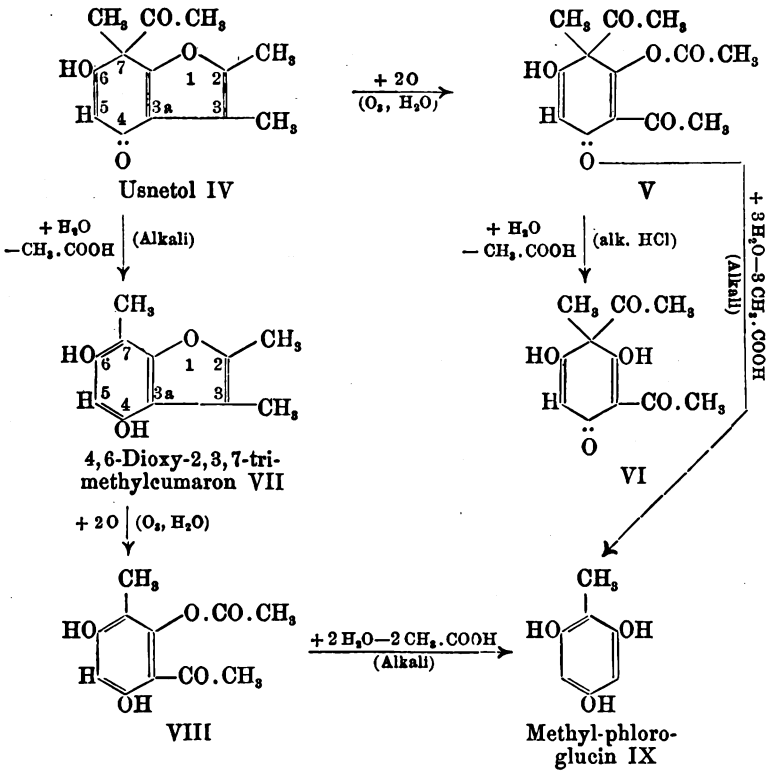
Digitized by Google

durch Zersetzen des Ozonids mit Wasser und Spaltung mit Alkali auch hier *Methyl-phloroglucin* (IX) erhalten wird. Ferner zeigt die Verbindung $C_{11}H_{12}O_3$ alle Eigenschaften der Cumarone, sie verharzt bei der Einwirkung von Eisessig oder Essigsäureanhydrid und färbt sich an der Luft und am Licht bald dunkel. Die beiden Hydroxyle haben wir durch die Darstellung des Diacetyl- und Dibenzoylderivats nachgewiesen.

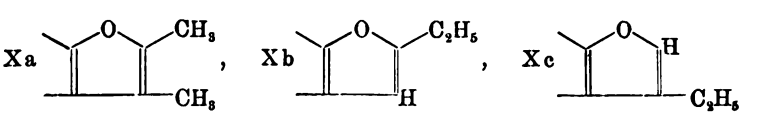
Von dem 4,6-Dioxy-2,3,7-trimethylcumaron leitet sich nun das *Usnetol* durch den Eintritt eines Acetylrestes in das Molekül ab. Dieser Acetylrest kann nicht esterartig an einem der beiden Hydroxyle des Cumarons VII hängen, dazu ist er viel zu schwer abspaltbar, außerdem würde eine solche Formel auch den anderen Eigenschaften des Usnetols, seiner gelben Farbe, dem Vorhandensein eines Carbonyls usw. nicht gerecht. Er muß vielmehr durch Kohlenstoff–Kohlenstoffbindung an dem Molekül des Cumarons hängen und zwar so, daß seine Bindung den großen Unterschied in den Eigenschaften des Usnetols auf der einen, seines Spaltstückes des Cumarons auf der anderen Seite zu verstehen gestattet. Im Gegensatz zu VII enthält nämlich das gelbe Usnetol keinen aromatischen Kern; es enthält ferner nur ein Hydroxyl und ein Carbonyl. Zwei seiner Sauerstoffatome sind auf keine Weise nachzuweisen. Diese Tatsachen zwingen zu der Annahme, daß der Acetylrest an C_7 steht; dem Usnetol kommt demnach Formel IV zu.[1]) Mit dieser Formel sind alle seine Umsetzungen in Übereinstimmung. Das Produkt der Spaltung mit Ozon z. B. von der Formel $C_{13}H_{14}O_6$ wird durch V wiedergegeben. Mit Alkali werden alle 3 Acetylreste abgespalten, es entsteht *Methyl-phloroglucin* (IX). Mit alkoholischer Salzsäure

[1]) Es gibt noch eine Möglichkeit, nämlich die, daß der Acetylrest des Usnetols in 3a der Cumaronformel angegliedert ist. Wäre das so, dann würden alle die Analogien verloren gehen, die in Teil V dieser Arbeit besprochen sind. Aus diesem Grunde geben wir der Formel IV für Usnetol den Vorzug, und berücksichtigen die eben erwähnte, unserer Meinung nach höchst unwahrscheinliche Möglichkeit im folgenden nicht mehr. Sie soll durch synthetische Versuche völlig ausgeschlossen werden.

Digitized by Google



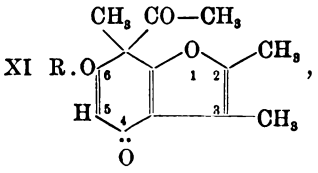
wird nur der eine esterartig gebundene Acetylrest durch Umesterung aus dem Molekül entfernt. Es entsteht eine Verbindung $C_{11}H_{12}O_5$, der die Konstitution VI zukommt. Die Abspaltung von Essigsäure bei der Umesterung beweist gleichzeitig, daß dem Furanring die Form Xa zukommt. Wäre er anders, gemäß Xb oder c gebaut, so müßte bei

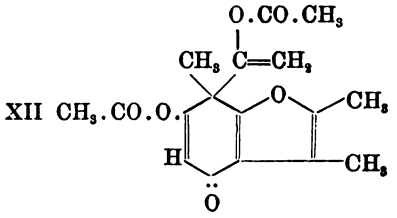


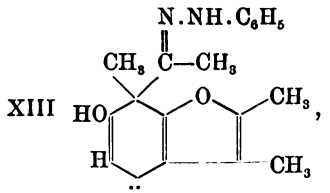
der Umesterung Propionsäure bzw. Ameisensäure abgespalten werden und es müßten Verbindungen der Formel $C_{12}H_{14}O_5$ bzw. $C_{10}H_{10}O_5$ resultieren. Bei der Alkalispaltung des Usnetols wird das Acetyl an C_7 abgespalten, der Chinolkern geht in den Benzolkern über.

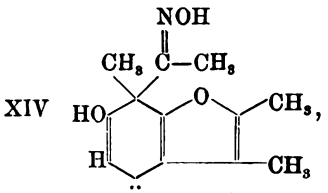
Digitized by Google

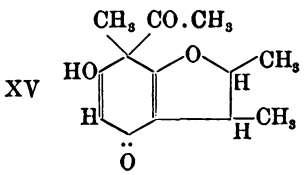
Die Formel IV des Usnetols erklärt auch alle übrigen Reaktionen dieser Verbindung. Mit Essigsäureanhydrid wird das gelbe Usnetol, das mit Eisenchlorid in Alkohol eine tintenartig schwarzblaue Färbung gibt, in eine ebenfalls noch gelb gefärbte *Monoacetylverbindung* übergeführt, in der der Acetylrest am Hydroxyl in C_6 sitzt (Formel XI; $R = CH_3.CO$). Mit Diazomethan entsteht ein analog gebauter *Mono-methyläther* (XI; $R = CH_3—$); beide Verbindungen geben, obwohl sie kein Enol-hydroxyl mehr enthalten, doch noch eine smaragdgrüne Färbung mit Eisenchlorid in Alkohol.[1]) Acetyliert man Usnetol mit Essigsäureanhydrid in Pyridin, so wird auch der Acetylrest an C_7 in der Enolform acetyliert. Das farblose *Diacetyl-usnetol* entspricht der Formel XII; es ist in Alkali unlöslich und











[1]) Auch beim Chinon des 3,4-Dioxy-2,5,6-tribrom-phenyl-pyridiniumnitrats hat F. Zetzsche, Helv. **10**, 101 (1927) eine smaragdgrüne Eisenchloridreaktion in Alkohol beobachtet, obwohl auch hier kein Enolhydroxyl mehr vorhanden ist.

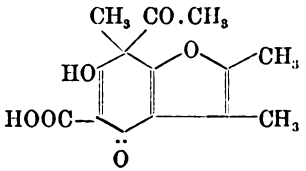
Digitized by Google

gibt keine Eisenchloridreaktion mehr. Das Carbonyl des Acetylrestes an C_7 [1]) läßt sich im Usnetol mit Phenylhydrazin nachweisen. Das schön krystallisierte, farblose *Phenylhydrazon* (XIII) gibt eine rubinrote Eisenchloridreaktion und ist in Soda und Natronlauge leicht löslich. Das *Phenylhydrazon* des *Usnetolmethyläthers* ist dagegen auch in Natronlauge unlöslich und gibt keine Eisenchloridreaktion. Mit Hydroxylaminacetat in alkoholischer Lösung reagiert das Carbonyl an C_7 nur sehr schwer; der größte Teil des Usnetols bleibt unverändert, nur in geringer Menge entsteht ein farbloses *Oxim* XIV vom Schmelzp. 221—223°, das noch die gleiche tintenartig blauschwarze Eisenchloridreaktion gibt wie Usnetol. Das gleiche Oxim entsteht in quantitativer Ausbeute, wenn man Usnetol in alkalischer Lösung mit Hydroxylamin umsetzt. Bei der Acetylierung des Oxims mit Essigsäureanhydrid in Pyridin erhält man das *Diacetyl-usnetol-oxim*, das die Acetylreste am Hydroxyl in C_6 und am Hydroxyl der Oximgruppe trägt. Es ist in Alkali unlöslich und gibt keine Färbung mit Eisenchlorid. Auch im Usnetolmethyläther haben wir das Carbonyl an C_7 durch die Darstellung des *Oxims* des *Methyläthers* nachgewiesen. Bei der katalytischen Hydrierung nimmt Usnetol — glatt allerdings nur unter bestimmten Bedingungen — 1 Mol Wasserstoff auf und geht in ein hellgelbes *Dihydrousnetol* über, das noch die gleiche Eisenchloridreaktion gibt wie Usnetol und in der Löslichkeit in Alkali, in der Bildung eines *Oxims* und *Diacetyloxims*, ferner im Verhalten gegen Phenylhydrazin und Essigsäureanhydrid in Pyridin (das Phenylhydrazon und Diacetylderivat haben wir allerdings nicht krystallisiert erhalten) dem Usnetol völlig gleicht. Wir gaben ihm daher Formel XV. Merkwürdigerweise verläuft die Spaltung dieser Verbindung durch Alkali bei höherer Temperatur viel unübersichtlicher als die des Usnetols; es entsteht u. a. in geringer Menge ein terpenartig riechendes Öl, mit dessen Untersuchung wir noch beschäftigt sind.

[1]) Das Sauerstoffatom an C_4 reagiert in keiner der von uns beschriebenen Verbindungen mit Ketonreagentien.

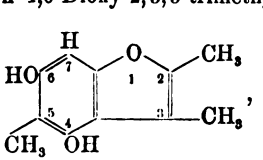
Digitized by Google

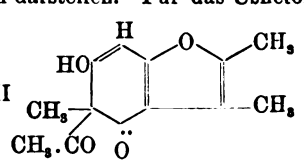
Für die *Usnetinsäure,* die um 1 CO_2 reicher ist als Usnetol und eine Carbonsäure dargestellt, folgt zwangsläufig aus der Konstitution des Usnetols die Formel XVI[1]), die auch allein die Ableitung einer Usninsäureformel gestattet, die mit den experimentellen Tatsachen übereinstimmt.

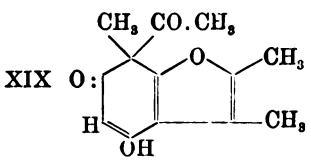
XVI 

Die Usnetinsäure gibt die gleiche tintenartig schwarzblaue Färbung mit Eisenchlorid wie Usnetol; ebenso auch der *Methylester,* der sich mit der berechneten Menge Diazomethan leicht erhalten läßt. Der *Methyläther* des *Methylesters* wird daraus durch überschüssiges Diazomethan dargestellt; er gibt dieselbe smaragdgrüne Eisenchloridreaktion wie Usnetolmethyläther.

Gegen die abgeleitete Formel des Usnetols lassen sich noch verschiedene Einwände erheben. Einmal könnte das mit Alkali aus Usnetol entstehende Spaltstück $C_{11}H_{12}O_3$ auch die Struktur XVII haben, also ein 4,6-Dioxy-2,3,5-trimethylcumaron darstellen. Für das Usnetol

XVII 

XVIII 

XIX 

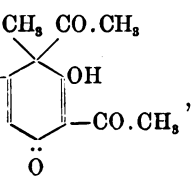
würde daraus Formel XVIII folgen. Diese Möglichkeit wird sich durch die eingehendere Untersuchung und Synthese des Spaltstücks

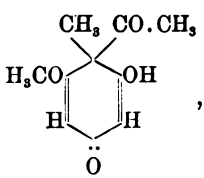
[1]) Die einzige noch bleibende Möglichkeit wäre die, daß das Carboxyl am Methyl des Acetylrestes in C_7 sitzt. Aus dieser Formel der Usnetinsäure aber würde sich eine Usninsäureformel ableiten, die *zwei*basisch wäre, während Usninsäure ein einbasisches Enol darstellt. Diese Möglichkeit ist also ausgeschlossen.

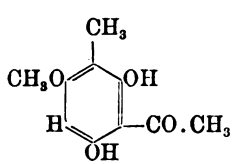
Digitized by Google

$C_{11}H_{12}O_3$ ausschließen lassen. Wir berücksichtigen sie vorläufig nicht, da bei der Annahme der Usnetolformel XVIII die später (vgl. Teil V dieser Arbeit) zu besprechenden Analogien fortfallen würden.

Ferner könnte auch die von Formel VII für das Cumaron abgeleitete Usnetolformel o-chinoid konstituiert sein (XIX). Wir haben versucht, das durch den Abbau des Usnetolmethyläthers zu entscheiden. Hat Usnetol die Formel IV, so sollte bei der Ozonspaltung und bei nachfolgendem Abbau mit Alkali der Methylphloroglucin-o-methyläther, hat es dagegen Formel XIX die entsprechende p-Verbindung sich bilden. Ozonisiert man Usnetolmethyläther, so erhält man nach dem Zersetzen mit Wasser eine schön krystallisierte Verbindung der Formel $C_{14}H_{16}O_7$, die ein Sauerstoffatom mehr enthält, wie die entsprechende aus Usnetol erhältliche Verbindung. Man könnte denken, daß dieses überschüssige Sauerstoffatom einer Carboxylgruppe angehört. Das ist jedoch ausgeschlossen, da die Verbindung $C_{14}H_{16}O_7$ selbst in Natronlauge nur sehr schwer löslich ist. Es kommt wohl nur die Erklärung in Frage, daß dieses überschüssige Sauerstoffatom irgendwo peroxydartig gebunden ist. Sein Vorhandensein bewirkt, daß die Spaltung mit Alkali hier nicht glatt verläuft; es bilden sich nur amorphe, braune, undefinierbare Produkte. Setzt man dagegen bei der Spaltung ein Reduktionsmittel zu, spaltet also mit Zinkstaub und Alkali, so gelingt es, neben einer Verbindung der Formel $C_{12}H_{14}O_5$, in der also das überschüssige Sauerstoffatom und der esterartig gebundene Acetylrest abgespalten worden sind (Formel XX), eine Verbindung der Formel $C_{10}H_{12}O_4$ zu fassen, für die — wenn wir für das Usnetol Formel IV als richtig annehmen — nur die Struktur XXI oder XXII in Frage kommen kann. Die geringe Ausbeute an dieser Verbindung hat uns bis jetzt gehindert, den Abbau weiter bis zum Methylphloroglucinmethyläther durchzuführen.

XX 

XXI 

XXII 

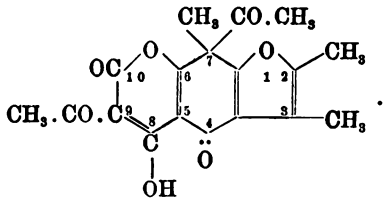
Die endgültige Entscheidung zwischen den Formeln IV oder XIX für Usnetol ist also noch nicht gefallen; wir benutzen im folgenden aber wegen der in Teil V zu besprechenden Analogien die Formel IV für das Usnetol.

Digitized by Google

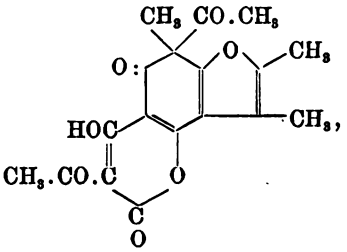
III.

Was nun die Frage nach der Konstitution der *Usninsäure* angeht, so wissen wir aus Widmans Untersuchungen und den im Teil I mitgeteilten Ergebnissen, daß in ihr die Atomgruppierung IIIa oder b vorliegen muß. Bei der Spaltung der Usninsäure mit Alkali wird dieser Teil des Moleküls abgespalten unter Bildung der *Usnetinsäure*, deren Struktur jetzt festgelegt ist (XVI). Die Kombination dieser Tatsachen ergibt zwangsläufig für die Usninsäure die Formel XXIII.[1])

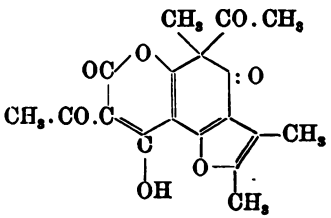
XXIII



Neben dieser Formel kommen, da ja die Konstitution des Usnetols noch nicht ganz sicher steht, noch zwei weitere in Frage XXIII a u. b, die sich von der Formel XIX bzw. XVIII für das Usnetol ableiten.



XXIIIa



XXIIIb

Von diesen wird sich XXIIIb ausschließen lassen, wenn es gelingt, die Struktur des Spaltstücks $C_{11}H_{12}O_3$ mit Sicherheit als die eines 4,6-Dioxy-2,3,7-trimethylcumarons festzulegen. Die o-chinoide Formel XXIIIa für die Usninsäure wird sich wohl nie mit völliger Sicherheit ausschließen lassen, selbst dann nicht, wenn die Konstitution des

[1]) Die Bezifferung der Usninsäure nach Patterson, Rec. 45, 1 (1926) Beispiel 62, durchzuführen erscheint uns deshalb unzweckmäßig, weil dann die Usninsäure anders beziffert würde als die Decarbousninsäure, Usnetinsäure und das Usnetol. Wir fassen daher alle Verbindungen der Usninsäurereihe als Cumaron-derivate auf und beziffern sie dementsprechend.

Digitized by Google

Usnetols als die eines p-Chinols festgelegt ist. Es wäre immer noch möglich, daß auch dann die Usninsäure selbst o-chinoid gebaut ist und erst bei der Spaltung mit Alkali die Umlagerung in die p-chinoide Form eintritt.

Allen drei Formeln gemeinsam ist die Kombination eines acetyl-substituierten chinolartig gebauten Methylphloroglucinkerns mit einem dimethylierten Furanring und einem acetyl-substituierten Oxypyronring, und das ist das wesentliche der Usninsäureformel. Im folgenden benutzen wir wegen der noch zu besprechenden Analogien der Usninsäure mit anderen Phloroglucinderivaten die p-chinoide Formel XXIII für die Usninsäure.

Die Formel XXIII läßt die gelbe Farbe der Usninsäure verstehen, sie erklärt die stark saure Natur der Usninsäure, die sich als einbasische Säure titrieren läßt, die braunrote Eisenchloridreaktion, sie erklärt die Tatsache, das Usninsäure sich mit alkoholischer Salzsäure nicht verestern läßt[1]) und mit Diazomethan undefinierbare Produkte liefert.[2]) Die Bildung eines farblosen, in Wasser schwer löslichen Mono-natriumsalzes ist ohne weiteres verständlich. Ebenso die Bildung eines in Wasser leicht löslichen gelben Natriumsalzes, das entsteht, wenn man Usninsäure mit überschüssiger Natronlauge zusammenbringt. Es kann durch Aufspalten des Lactonrings zustande kommen; auch eine Enolisation des Acetylrestes an C_7 erscheint nicht ganz ausgeschlossen.

Die Formel der Usninsäure enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom (C_7). Dementsprechend wird die Usninsäure durch Extraktion der Flechten in optisch aktiver Form erhalten. Besonders bemerkenswert ist, das von den einen Flechten die rechtsdrehende, von anderen Arten dagegen die linksdrehende Form der Usninsäure synthetisiert wird.[3]) Auffallend ist ferner der hohe Drehwert ($[\alpha]_D = \pm 492^0$) und besonders die leichte Racemisierbarkeit der

[1]) Widman, A. 310, 248 (1900).

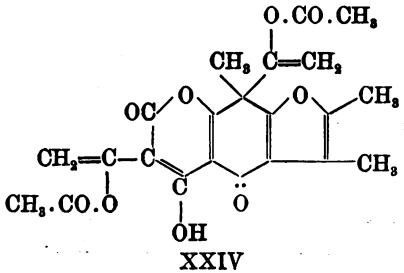
[2]) Vgl. das analoge Verhalten des Humulons; Wieland, B. 58, 103 (1925).

[3]) Widman, A. 310, 237 (1900); H. Salkowski, A. 314, 97 (1900); 319, 391 (1901); 377, 123 (1910).

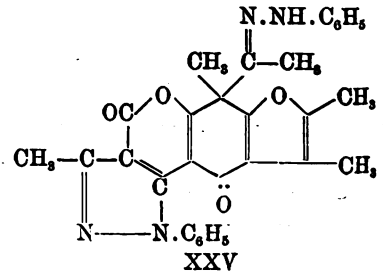
Digitized by Google

Usninsäure; Erhitzen zum Schmelzpunkt, längeres Kochen mit Essigsäureanhydrid oder präparativ am günstigsten mehrstündiges Kochen in Xylol bewirkt völlige Racemisierung. Ebenso verschwindet die optische Aktivität immer beim Übergang in Decarbousninsäure, Usnetinsäure und Usnetol, da dabei immer höhere Temperaturen zur Anwendung kommen. Bei der Bestimmung der aktiven Wasserstoffatome nach Zerewitinoff reagieren die Acetylgruppen in C_7 und C_9 in der Enolform; das Enolhydroxyl an C_8 liefert ein weiteres Mol Methan, so daß insgesamt 3 Mol Methan erhalten werden.

Von *Essigsäureanhydrid* allein wird Usninsäure nicht angegriffen.[1]) Arbeitet man dagegen bei Gegenwart von Pyridin, so werden die Carbonylgruppen der Acetylreste an C_7 und C_9 in der Enolform acetyliert.[2]) Man erhält die fast farblose *Diacetylusninsäure*, die A. Kraus von der rechtsdrehenden und der racemischen Usninsäure dargestellt hat.[3]) Sie hat Formel XXIV, enthält also noch die freie Enolgruppe an C_8, löst sich daher noch in Bicarbonat, gibt



XXIV



XXV

eine weinrote Eisenchloridreaktion und läßt sich als einbasische Säure titrieren. Das stark saure Enolhydroxyl in C_8 zu acetylieren, gelingt unter keinen Bedingungen. Beim Stehenlassen mit kalter konz. Schwefelsäure wird die Di-

[1]) Widman, A. 310, 249 (1900).

[2]) Die Annahme, daß beide Acetyle am selben Kohlenstoffatom sitzen (entweder an dem C-Atom, das den Carbonylsauerstoff an C_7 oder an dem, das den Carbonylsauerstoff an C_9 trägt) erscheint uns viel weniger wahrscheinlich.

[3]) a. a. O.

Digitized by Google

acetylusninsäure quantitativ zu Usninsäure zurückverseift, ein Verhalten, das wir für eine Acetylbestimmung benutzt haben.

Amine reagieren in zweierlei Weise mit Usninsäure. Entweder bilden sie einfach Salze wie Methylamin und Piperidin[1]), oder sie reagieren nach der Gleichung:

$$C_{18}H_{16}O_7 + R.NH_2 = (C_{18}H_{15}O_6)NH.R + H_2O,$$

d. h. das Enolhydroxyl wird durch den Aminrest ersetzt, eine Reaktion, die man ja auch sonst häufig bei Enolen beobachtet. So reagieren z. B. Anilin[2]), Ammoniak[3]), Toluylendiamin[4]), Phenyl-benzyl-hydrazin.[5]) Die Derivate sind ihrer Struktur entsprechend in Soda auch in der Hitze unlöslich. Durch Alkali werden sie zu Usninsäure und dem entsprechenden Amin zurückgespalten.

Bei der Einwirkung von *Phenylhydrazin*[6]) reagieren 2 Mol mit einem Mol Usninsäure unter Austritt von 3 Mol Wasser. Dem „*Bis-phenylhydrazid-anhydrid*" kommt Formel XXV zu. Es ist gegen Eisenchlorid, Essigsäureanhydrid und Alkali völlig indifferent.

Mit *Hydroxylamin* werden je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Reaktionsprodukte erhalten. Arbeitet man mit Hydroxylaminacetat in alkoholischer Lösung, so erhält man nach der Gleichung

$$C_{18}H_{16}O_7 + NH_2OH = C_{18}H_{15}O_6N + 2H_2O$$

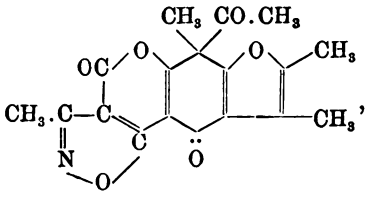
ein *Oximanhydrid*[7]), das nichts anderes darstellt als ein Isoxazol der Formel XXVI. Die Ketogruppe des Acetylrestes an C_7 reagiert hier unter diesen Bedingungen ebensowenig wie im Usnetol. Es ist verständlich, daß diese Verbindung, die von Widman von der rechtsdrehenden und racemischen Usninsäure dargestellt wurde, sich nur sehr träge und unter Veränderung (Aufspaltung der Lacton-

---

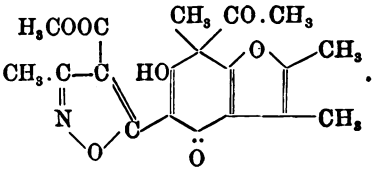
[1]) A. 310, 260 (1900).
[2]) Paternò, Gazz. 12, 247 (1882); Widman, A. 310, 255 (1900).
[3]) A. 310, 259 (1900). [4]) Ebenda S. 264.
[5]) A. Kraus, Diss. S. 8.
[6]) Hesse, A. 284, 164 (1895); Widman, A. 310, 261 (1900).
[7]) A. 310, 252 (1900); 324, 162 (1902).

Digitized by Google

gruppe) in Alkali löst, daß sie praktisch keine Eisenchloridreaktion mehr zeigt und durch Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht verändert wird. Besonders bemerkens-

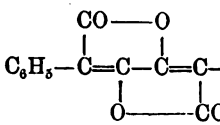


XXVI

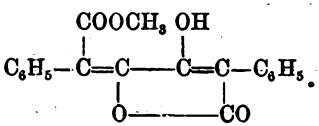


XXVII

wert an dem Verhalten des Oximanhydrids ist die Tatsache, daß es sich mit Natriummethylat aufspalten läßt[1]) zum Natriumsalz eines Esters der Formel XXVII, während in der Usninsäure diese Lactongruppe völlig stabil gegen Natriummethylat ist. Die Verbindung XXVII zeigt wegen des freien Enolhydroxyls an C_6 die gleiche tintenartige Färbung mit Eisenchlorid in Alkohol wie die Usnetinsäure und das Usnetol. Dieses Verhalten des Oximanhydrids hat sein völliges Analogon im Verhalten des Pulvinsäuredilactons und der Pulvinsäure gegen Natriumäthylat.[2])



Pulvinsäure-dilacton



Vulpinsäure

Während nämlich in der Pulvinsäure, bzw. ihrem Methylester, der Vulpinsäure, die Lactongruppe nicht mit Natriummethylat reagiert, ist in dem Pulvinsäuredilacton, in dem zwei Lactonringe ineinandergreifen, der *eine* durch Natriummethylat aufspaltbar, wobei das Natriumsalz der Vulpinsäure erhalten wird. Analog wird im Oximanhydrid der Usninsäure XXVI, in dem der Isoxazolring und der Lactonring ineinandergreifen, mit Natriummethylat der Lactonring geöffnet.

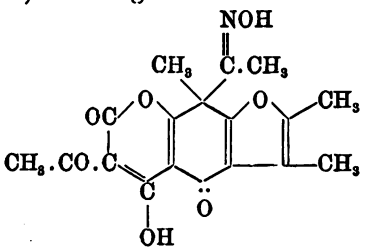
[1]) A. 310, 254 (1900).
[2]) Vgl. Widman, A. 310, 291 (1900).

Digitized by Google

Teilweise scheint übrigens diese Aufspaltung des Lactonrings schon bei der Darstellung des Oximanhydrids einzutreten. Als Nebenprodukt bei der Darstellung des racemischen Usninsäure-oximanhydrids erhielt nämlich Widman eine um 1 H_2O reichere Verbindung, die er „i-anti-Usninsäureoxim" nannte.[1]) Diese Verbindung gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine tintenartig schwarzviolette Färbung wie Usnetinsäure und Usnetol, ist in Alkali spielend löslich und wird beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Oximanhydrid XXVI verwandelt. Aus diesem Verhalten folgt, daß diese Verbindung die der Formel XXVII entsprechende freie Carbonsäure darstellt.

Arbeitet man mit Hydroxylamin in alkalischer Lösung, so kann man von der rechtsdrehenden oder racemischen Usninsäure ausgehend, nach Widman in schlechter Ausbeute Verbindungen der Formel $C_{18}H_{17}O_7N$, also normale *Monoxime* isolieren.[2]) Wir geben ihnen Formel XXVIII,

XXVIII



da sie keinerlei Neigung zeigen, in das Oximanhydrid XXVI überzugehen, da sie mit Eisenchlorid eine ähnliche intensiv braune Eisenchloridreaktion geben wie Usninsäure selbst, und da ferner das Carbonyl an C_7 auch im Usnetol in alkalischer Lösung glatt mit Hydroxylamin reagiert. Die Usninsäureoxime sind in Alkali spielend löslich; mit Essigsäureanhydrid wird das Hydroxyl der Oximgruppe acetyliert. Das Monoacetylderivat ist wegen des Enolhydroxyls an C_8 in Alkali ebenfalls noch glatt löslich.[3])

[1]) A. 324, 159, 163 (1902).

[2]) A. 310, 251 (1900); 324, 160 (1902).

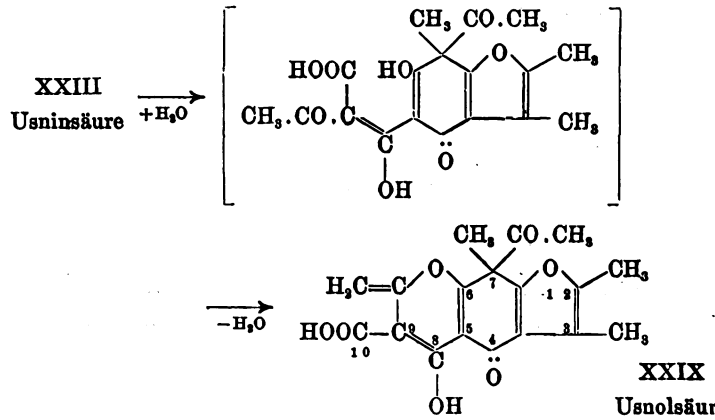
[3]) Die Frage nach der Natur des „d-iso-Usninsäure-oximanhydrids" [A. 324, 164 (1902)] wird sich wohl nun durch eine experimentelle Nachprüfung der Angaben Widmans beantworten lassen.

Digitized by Google

Mit *Semicarbazid* entsteht aus Usninsäure ein Monosemicarbazon.[1]) Wir lassen es dahingestellt, ob dabei das Carbonyl an C_7 oder das an C_9 mit dem Semicarbazid reagiert hat.

Schließlich ist noch die von Stenhouse und Groves entdeckte Umwandlung der Usninsäure in die isomere *Usnolsäure*[2]) zu erwähnen; diese Umwandlung tritt ein, wenn man Usninsäure mit konz. Schwefelsäure 2 Stunden auf 60° erhitzt.

Im Gegensatz zu der Usninsäure ist die Usnolsäure, der ebenfalls die Formel $C_{18}H_{16}O_7$ zukommt, eine *zweibasische* Säure, die eine freie Carboxylgruppe enthält, wie die Darstellung des mit methylalkoholischer Salzsäure erhältlichen Methylesters beweist. Das zweite saure Wasserstoffatom muß einer Enolgruppe angehören. Die Carboxylgruppe ist sehr locker im Molekül gebunden und wird leicht als CO_2



abgespalten. Usnolsäure dürfte daher eine freie β-Ketosäure darstellen, deren Carboxylgruppe nur aus der Lactongruppe der Usninsäure hervorgegangen sein kann. Die Usninsäure muß daher beim Übergang in Usnolsäure an

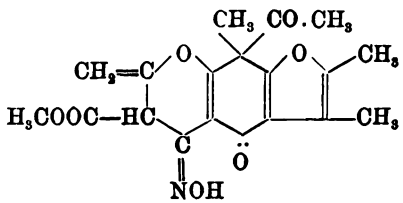
[1]) A. **310**, 254 (1900).

[2]) Soc. **39**, 234 (1881); die Zusammensetzung und Eigenschaften sind von Widman [A. **324**, 171 (1902)] festgestellt worden. Dort frühere Literatur (Paternò, Hesse, Zopf).

Digitized by Google

der Lactongruppe Wasser aufgenommen und an einer anderen Stelle gleichzeitig wieder abgespalten haben, da ja Usnolsäure der Usninsäure isomer ist. Vorstehende Formulierung wird den Tatsachen gerecht.[1])

Usnolsäure ist dementsprechend eine zweibasische Säure mit einer Carboxylgruppe und einem Enolhydroxyl; sie löst sich in Bicarbonat und gibt eine dunkelblaugrüne Eisenchloridreaktion. Der Monomethylester löst sich nur mehr in Soda; er gibt ebenfalls noch die dunkelblaugrüne Eisenchloridreaktion. Mit Hydroxylaminacetat wird aus dem Ester ein Monoxim XXX erhalten, das sich nur mehr in

XXX 

Alkali löst und noch dieselbe grüne Eisenchloridreaktion gibt wie der Ester und wie Usnetolmethyläther. Mit Essigsäureanhydrid wird das Hydroxyl der Oximgruppe acetyliert, wodurch die Verbindung unlöslich in Alkali wird. Die Natur der Usnolsäure als einer β-Ketosäure äußert sich besonders charakteristisch beim Kochen mit Anilin: CO_2 wird abgespalten, das Enolhydroxyl durch den Rest $C_6H_5.NH—$ ersetzt und das dabei abgespaltene Wasser dient zum Aufsprengen der von C_6 ausgehenden Sauerstoffbrücke. Es entsteht *Decarbousninsäure-anilid.*[2]) Der Vorgang

---

[1]) Die Formulierung des neu gebildeten Ringes als Pyronring ist nicht möglich, da dann Usnolsäure eine einbasische Säure wäre. Ein analog gebautes Pyron mit semicyclischer Doppelbindung ist z.B. von Collie, Soc. 85, 971 (1904) beschrieben worden.

[2]) Widman, A. 324, 183 (1902). Denkbar wäre es auch noch, daß das Anilin einfach direkt die Sauerstoffbrücke an C_6 aufsprengt, so daß der Rest $C_6H_5.NH—$ an das Kohlenstoffatom 6 tritt, und daß diese Verbindung dann CO_2 zum Decarbousninsäure-anilid abspaltet. Zwischen diesen Möglichkeiten läßt sich deshalb noch nicht entscheiden, weil die Formel des Decarbousninsäure-anilids noch nicht sicher steht. (Vgl. Teil IV dieser Arbeit.)

Digitized by Google

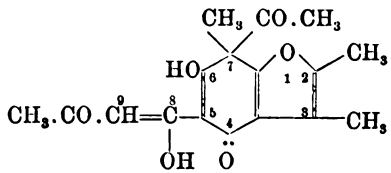
ist ganz analog dem Übergang von Oxymaleinsäure in Brenztraubensäure-anilid.

Die wichtigen Übergänge der Usninsäure in *Decarbousninsäure* durch Spaltung mit Wasser und in *Usnetinsäure* durch Spaltung mit Alkali sind schon im Teil I mit abgekürzten Formeln formuliert worden und brauchen daher hier nicht nochmals erörtert zu werden.

IV.

Für die *Decarbousninsäure* $C_{17}H_{18}O_6$ [1]), die von Paternò [2]) entdeckt wurde, die beim Erhitzen der Usninsäure mit wasserhaltigen Lösungsmitteln auf höhere Temperatur durch Ketonspaltung entsteht, ergibt sich aus der Konstitution der Usninsäure zwangsläufig die Formel XXXI. Dieser Formel

XXXI



entspricht das hauptsächlich von Widman untersuchte Verhalten der Decarbousninsäure völlig. Decarbousninsäure, die, wie schon erwähnt, bei der Darstellung immer in der inaktiven Form erhalten wird, ist eine zweibasische Säure, die sich in Bicarbonat farblos, in Soda gelb auflöst. Die sauren Gruppen sind die Enolhydroxyle an C_6 und C_8; sie sind verschieden stark sauer, so kommt es, daß das Di-ammoniumsalz der Decarbousninsäure an der Luft oder im Schwefelsäureexsiccator 1 Mol NH_3 abgibt und in das Mono-ammoniumsalz übergeht, in dem nur noch das stark saure Enolhydroxyl an C_8, das auch die leichte Löslichkeit der Decarbousninsäure in Bicarbonat und die braune der der Usninsäure entsprechende Eisenchloridreaktion bedingt, Ammoniak festhält. [3])

---

[1]) Die Frage nach der Konstitution der „Iso-decarbousninsäure" [Widman, A. **310**, 276 (1900)] ist noch zu beantworten.

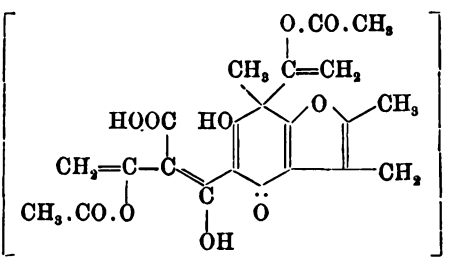
[2]) Gazz. **6**, 113 (1876). [3]) A. **324**, 144 (1902).

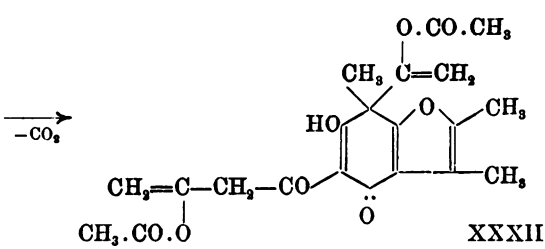
Digitized by Google

Essigsäureanhydrid wirkt auf Decarbousninsäure wie auf Usnetol unter Bildung einer *Monoacetylverbindung* ein[1]); der Acetylrest dürfte wie im Usnetol am Hydroxyl in C_6 hängen. Die Monoacetyl-decarbousninsäure löst sich glatt in kaltem Alkali und gibt eine braunrote Eisenchloridreaktion.

Zusammen mit A. Kraus hat der eine von uns dann noch eine farblose *Diacetyl-decarbousninsäure* dargestellt.[2]) Es zeigte sich nämlich, daß in der Diacetyl-usninsäure XXIV der Lactonring besonders leicht, viel leichter als in der Usninsäure aufspaltbar ist. Schon beim Kochen mit 60-proc. Essigsäure wird im Laufe von 3 Stunden quantitativ 1 Mol CO_2 abgespalten; es entsteht in guter Ausbeute eine schön krystallisierte, farblose Verbindung, deren Analyse, Acetylbestimmung und Verseifung zu Decarbousninsäure das Vorliegen einer Diacetyl-decarbousninsäure beweist, für die nur Formel XXXII in Frage kommen kann.[3]) Sie löst sich

XXIV
Diacetyl-usninsäure





XXXII

nicht mehr in Bicarbonat, wohl aber noch farblos in Soda, mit gelber Farbe in Alkali, gibt in alkoholischer Lösung

[1]) Hesse, A. 284, 185 (1895); Widman, A. 310, 270 (1900).

[2]) A. Kraus, a. a. O. S. 23.

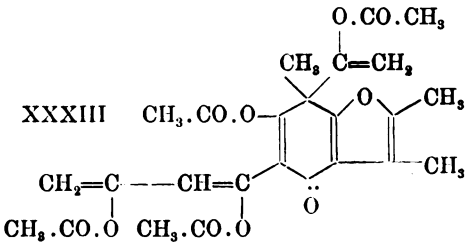
[3]) Wenn wir annehmen, daß keine Verschiebung eines Acetyls stattgefunden hat.

Digitized by Google

eine weinrote Eisenchloridreaktion (die der rubinroten Eisenchloridreaktion des Usnetolphenylhydrazons entspricht, in welcher Verbindung ebenfalls nur das Hydroxyl an C_6 frei ist), und läßt sich als einbasische Säure titrieren. Bemerkenswert ist, daß man auch hier immer die inaktive Verbindung erhält, einerlei, ob man von vornherein von der inaktiven oder von der rechtsdrehenden Diacetylusninsäure ausgeht.

Bei der Weiteracetylierung mit Essigsäureanhydrid in Pyridin entsteht eine hell messinggelbe, schön krystallisierte *Tetraacetyl-decarbousninsäure*[1]), die in Alkali unlöslich ist und keine Eisenchloridreaktion mehr gibt. Für sie kommt nur Formel XXXIII in Frage; die hellgelbe Farbe

XXXIII



dürfte auf die Häufung der Doppelbindungen zurückzuführen sein. Auch bei der direkten Acetylierung der Decarbousninsäure mit Essigsäureanhydrid und Pyridin bildet sich diese Tetraacetylverbindung.

Dabei entsteht als Nebenprodukt in geringer Menge eine farblose *Triacetyl-decarbousninsäure*, die ebenfalls in Alkali unlöslich ist und keine Eisenchloridreaktion zeigt. In ihr sind daher sicher die beiden Enolhydroxyle der Decarbousninsäure in C_6 und C_8 acetyliert. Ob der dritte Acetylrest an dem Acetylrest in C_7 oder in C_9 sitzt, ist nicht sicher zu entscheiden. Wir nehmen C_7 an, da ja das Carbonyl an dieser Stelle auch im Usnetol unter analogen Bedingungen glatt acetylierbar ist und geben der Triacetyldecarbousninsäure die Formel XXXIV.

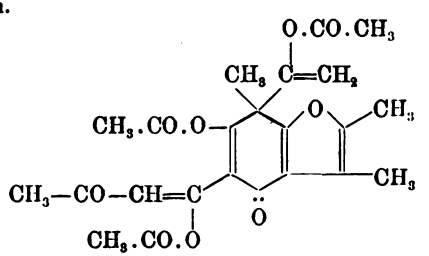
Diese Triacetylverbindung entsteht noch auf verschiedenen anderen nicht recht durchsichtigen Wegen. So z. B. immer als Nebenprodukt

[1]) A. Kraus, a. a. O.

Digitized by Google

bei der Darstellung der Diacetyl-usninsäure XXIV in sehr geringer Menge offenbar unter CO_2-Abspaltung; sie entsteht auch beim längeren Kochen der Diacetylusninsäure mit Essigsäureanhydrid, ferner ebenfalls nur in geringer Menge, wenn man die erwähnte Diacetyldecarbousninsäure XXXII, und zwar die etwas niedriger schmelzenden Krystallisationen aus der Mutterlauge mit Essigsäureanhydrid und Pyridin weiter acetyliert. In beiden Fällen wird anscheinend der Acetylrest vom Carbonyl des Acetylrestes an C_9 nach einer anderen Stelle des Moleküls verschoben.

XXXIV



Alle drei zusammen mit A. Kraus neu dargestellten Acetyldecarbousninsäuren werden durch Stehenlassen mit konz. Schwefelsäure und Eingießen in Wasser glatt zu Decarbousninsäure zurückverseift; ihre Zusammensetzung ist durch Analyse und Acetylbestimmungen sichergestellt.

Amine reagieren wie bei der Usninsäure in zweierlei Weise. Entweder geben sie nur Salze (Ammoniak, Piperidin) oder es wird, wie mit Anilin, ein OH durch $C_6H_5.NH$— ersetzt und *Decarbousninsäure-anilid*[1]) gebildet. Ob dabei das Enolhydroxyl an C_6 oder das an C_8 reagiert, lassen wir dahingestellt; wahrscheinlicher ist es, daß das wohl stärker saure Enolhydroxyl an C_8 im Decarbousninsäure-anilid durch $C_6H_5.NH$— ersetzt ist.

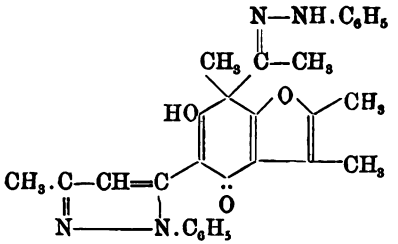
Phenylhydrazin wirkt ebenfalls wie bei der Usninsäure ein: 1 Mol Decarbousninsäure reagiert mit 2 Mol Phenylhydrazin unter Austritt von 3 Mol Wasser.[2]) Dem Phenylhydrazinderivat kommt zweifellos Formel XXXV zu. Da es noch ein freies Enolhydroxyl in C_6 enthält, ist es noch in Alkali löslich[3]) und gibt eine rotbraune Eisenchloridreaktion.

[1]) Widman, A. 310, 275 (1900).
[2]) Widman, A. 310, 274 (1900).
[3]) Im Gegensatz zur Angabe von Widman siehe S. 274.

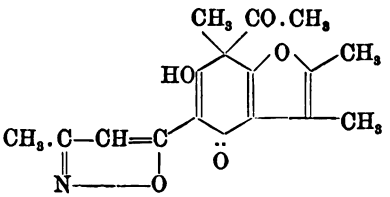
Digitized by Google

Mit *Hydroxylaminacetat* entsteht, ebenfalls in analoger Weise wie bei der Usninsäure, ein *Oximanhydrid*[1]) der Zu-

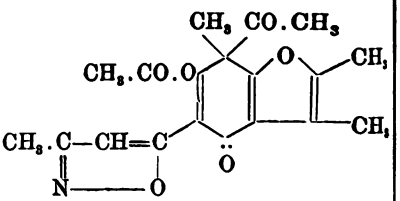
XXXV



sammensetzung $C_{17}H_{17}O_5N$, dem Formel XXXVI zukommt. Es ist in Alkali löslich und gibt wie Usnetinsäure und Us-



XXXVI

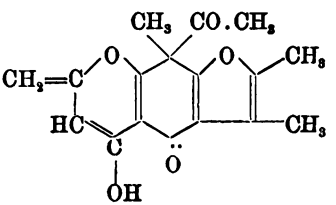


XXXVII

netol eine tintenartige grünschwarze Färbung mit Eisenchlorid in Alkohol. Mit Essigsäureanhydrid wird das Enolhydroxyl in C_6 acetyliert; das alkaliunlösliche Mono-acetylderivat XXXVII gibt noch die gleiche Grünfärbung mit Eisenchlorid wie das Monoacetyl-usnetol. In alkalischer Lösung hat Widman keine definierten Reaktionsprodukte aus Decarbousninsäure und Hydroxylamin erhalten können.

Semicarbazid gibt in anormaler Reaktion ein Hydrazon, dessen Bildung in verschiedener Weise möglich ist.[2])

XXXVIII



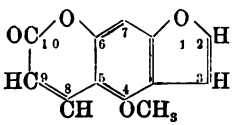
[1]) A. 310, 271 (1900).
[2]) Widman, A. 310, 274 (1900).

Digitized by Google

Mit konz. Schwefelsäure verliert Decarbousninsäure 1 Mol Wasser; es bildet sich das *Decarbousnol*[1]), für das auf Grund seiner Eigenschaften und wegen seiner Analogie mit der Usnolsäure, die sich ja unter analogen Bedingungen bildet, nur Formel XXXVIII in Frage kommen kann. Es ist eine einbasische Säure, die eine grüne Eisenchloridreaktion gibt. Mit Essigsäureanhydrid wird das Enolhydroxyl acetyliert; das *Acetyldecarbousnol* ist in Alkali unlöslich, gibt aber noch wie Acetyl-usnetol eine blaugrüne Färbung mit Eisenchlorid in Alkohol.

V.

Einige bemerkenswerte Analogien der *Usninsäure* mit anderen von Pflanzen synthetisierten Phloroglucinderivaten seien zum Schluß noch erwähnt. Weitgehend entspricht in seinem Aufbau der Usninsäure das von Thoms und Baetcke in seiner Konstitution aufgeklärte *Bergapten.*[2]) Es enthält wie die Usninsäure einen Phloroglucinring, kombi-



Bergapten

niert mit einem Furan- und α-Pyronring. Nur trägt die Usninsäure an C_2, C_3 und C_7 noch Methyle, an C_7 und C_9 je einen Acetylrest, an C_8 ein Hydroxyl und schließlich liegt an Stelle des Methoxyls in C_4 in der Usninsäure ein Carbonylsauerstoffatom vor. Die Analogie in der Formel legt den Gedanken nahe, daß die Synthese dieser Verbindungen in der Pflanze in analoger Weise vor sich geht.

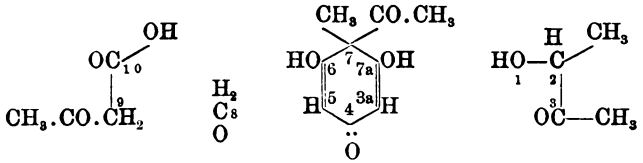
Bei der Usninsäure kann man annehmen, daß dieses eigenartige Molekül aus einem Mol Phloroglucin, 5 Mol Acetaldehyd und 2 Mol Formaldehyd aufgebaut wird. Man kann sich vorstellen, daß Phloroglucin durch Aldolkonden-

[1]) Widman, A. **324**, 184 (1902); vgl. Paternò, Gazz. **30**, 109 (1900).

[2]) B. **45**, 3705 (1912).

Digitized by Google

sation mit einem Mol Formaldehyd und reduktive Entfernung des Hydroxyls aus der neu eingetretenen Oxy-methylgruppe am Kohlenstoff zu Methylphloroglucin methyliert wird.[1]) Das Methylphloroglucin mag weiter in seiner tauto-



XXXIX XXXX XXXXI

meren Ketoform an C_7 die Aldolkondensation mit einem Mol Acetaldehyd erleiden und zu *Acetyl-methylphloroglucin* (XXXX) dehydriert werden. Ferner mögen 2 Mol Acetaldehyd unter dem Einfluß einer Carboligase zu *Acetoin* (XXXXI) zusammentreten und ferner zwei weitere Mole Acetaldehyd durch Aldolkondensation und nachfolgende Dehydrierung *Acetessigsäure* (XXXIX) bilden. Dann erkennt man leicht, daß zweimalige Wasserabspaltung zwischen den Hydroxylen an C_2 und C_{7a} und zwischen den Hydroxylen an C_6 und C_{10}, ferner Aldolkondensation zwischen C_3 und C_{3a} mit nachfolgender Wasserabspaltung (OH von C_3 und H von C_2) und schließlich Aldolkondensation eines Mols Formaldehyd (C_8) mit C_5, Dehydrierung von C_8 zur Aldehydgruppe, nochmalige Aldolkondensation nach C_9 und Dehydrierung das Molekül der Usninsäure entstehen läßt.

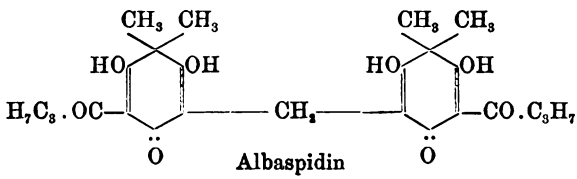
In analoger Weise kann man sich vorstellen, daß die Bausteine des Bergaptens Phloroglucin, Glykolaldehyd (aus 2 Mol Formaldehyd; C_2 und C_3), Acetaldehyd (C_9 und C_{10}) und nochmals Formaldehyd (C_8) sind, und daß die Synthese des Bergaptens in der Pflanze aus diesen Bausteinen auf einer ähnlichen Kombination von Aldolkondensationen, Wasserabspaltungen und Dehydrierungen, auf deren Formulierung im einzelnen wir verzichten, zustande kommt, wie die der Usninsäure.

---

[1]) In analoger Weise wird man sich wohl die Methylierung von Alkaloiden am N und von Phenolen an den phenolischen OH-Gruppen vorzustellen haben.

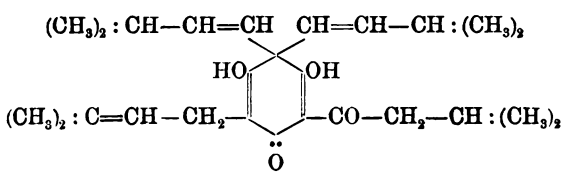
Digitized by Google

Diese vorläufig noch durchaus hypothetischen Betrachtungen gewinnen nun deswegen an Wahrscheinlichkeit, weil noch eine ganze Reihe von Phloroglucinderivaten so gebaut sind, daß man sich ihre Synthese in der Pflanze in analoger Weise durch die Annahme eines Aufbaues aus Phloroglucin und Aldehyden vorstellen kann. Dazu gehören z. B. die von Böhm[1]) eingehend untersuchten *Filixstoffe*, von denen wir hier nur die Formel des *Albaspidins* geben. Sie könnten alle in analoger Weise wie Usninsäure und



Albaspidin

Bergapten aus Phloroglucin, Formaldehyd und Butyraldehyd aufgebaut werden. Ferner gehören hierher die *Hopfenharzsäuren*, die von Wöllmer und Wieland[2]) aufgeklärt wurden; sie könnten wie z. B. das *Lupulon* aus Phloroglucin und Isovaleraldehyd synthetisiert werden.



Lupulon

Auch das in seiner Konstitution noch nicht völlig erkannte *Rottlerin*[3]) könnte wenigstens teilweise aus Phloroglucin und Zimtaldehyd aufgebaut sein.

Nicht zuletzt gehören aber auch hierher die vielen Phloroglucinderivate[4]), die wir in den großen Gruppen der *Flavone*, *Flavonole*, *Flavanone*, *Chalkone*, der *Anthocyanidine*

---

[1]) A. **318**, 230 (1901); **329**, 310 (1903).

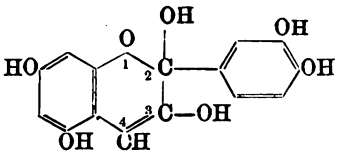
[2]) Wieland u. Mitarbeiter, B. 58, 102, 2012 (1925); **59**, 2352 (1926); Wöllmer, B. 58, 672 (1925).

[3]) Letzte Arbeit: S. Dutt, Soc. **127**, 2044 (1925).

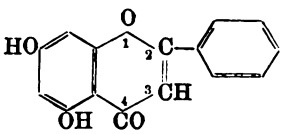
[4]) und Resorcinderivate.

Digitized by Google

und der damit so nahe verwandten *Catechine* finden.[1]) Betrachtet man die Formeln dieser Naturstoffe, von denen wir hier nur die Formeln für *Cyanidin* (Anthocyanidin) und *Chrysin* (Flavon) geben, so erkennt man, daß auch ihr Aufbau



Cyanidin



Chrysin

in der Pflanze so vor sich gehen könnte, wie wir es für die anderen Phloroglucinderivate annehmen. Hier würden neben Phloroglucin Benzaldehyd, p-Oxybenzaldehyd, Protocatechualdehyd usw. und Acetaldehyd (C_3 und C_4), bei den in C_3 hydroxylsubstituierten Verbindungen dieser Gruppen vielleicht auch Glykolaldehyd am Aufbau beteiligt sein, der hier ebenfalls aus einer Folge von Aldolkondensationen, Dehydrierungen und Wasserabspaltungen bestehen könnte. Und schließlich deutet auch das Vorkommen von Zimtsäure, Piperinsäure, Cumarin usw. in Pflanzen auf die entscheidende Rolle hin, welche die Aldolkondensation zusammen mit sekundären Umwandlungen der Kondensationsprodukte beim Aufbau von Pflanzenstoffen spielt.[2])

Wir schließen damit, daß wir darauf hinweisen, daß unsere Überlegungen nur die Prüfung und Erweiterung einer Idee darstellen, die 1870 schon Adolf von Baeyer ausgesprochen hat.[3]) Baeyer bespricht die Kondensationen der Aldehyde und Acetone, erwähnt die Kondensationsreaktionen, die zur Bildung der Zimtsäure, des Mesityloxyds,

[1]) Vgl. die Zusammenstellung von Vertretern dieser verschiedenen Körperklassen bei Freudenberg, B. 53, 1422 (1920); vgl. ferner Freudenberg, A. 442, 309 (1925); 444, 135 (1925).

[2]) Vgl. dazu auch die Tropinonsynthese von Robinson, Soc. 111, 762 (1917). Für den Aufbau der Alkaloide in der Pflanze nahm R. Robinson, Soc. 111, 876 (1917) schon eine wesentliche Mitbeteiligung der Aldolkondensation an. Allerdings kann man hier im allgemeinen an dem Endprodukte nicht mehr die Stelle erkennen, an der die Kondensation eintrat.

[3]) B. 3, 69 (1870).

Digitized by Google

Phorons, des Cumarins und des Crotonaldehyds führen und fährt fort: „Die dieser Regel entsprechenden Kondensationen spielen gewiß ebenso wie die einwertigen eine bedeutende Rolle im Pflanzenreiche, da sie so leicht schon in der Kälte von den verschiedensten Agentien eingeleitet werden.“ Ein Blick auf die von uns zusammengestellten Formeln von Phloroglucinderivaten, die in Pflanzen vorkommen, läßt die Vermutung A. v. Baeyers fast zur Gewißheit werden. Nur müssen wir heute sagen, daß es nur die erste Stufe der von Baeyer erwähnten Kondensationsreaktionen, die Aldolkondensation ist, die diese bedeutende Rolle im Pflanzenreiche spielt. Ihr kann eine Wasserabspaltung in verschiedener Richtung, eine Dehydrierung des bei der Kondensation entstandenen Hydroxyls zum Carbonyl oder auch ein reduktiver Ersatz dieses Hydroxyls durch Wasserstoff folgen; in den ersten beiden Fällen ist in den von uns erwähnten Beispielen die Stelle der Kondensation an der Lage der Doppelbindung bzw. des Carbonyls zu erkennen.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, dem *Japanausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft* und der *Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft* für die Mittel zu danken, die sie uns für die Durchführung unserer Untersuchung zur Verfügung gestellt haben. Ebenso sind wir der Fa. Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh., die in ihrem Betrieb $2^1/_2$ Zentner Bartflechte für uns extrahieren ließ und dadurch die Durchführung der vorliegenden Untersuchung wesentlich erleichterte, zu großem Danke verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

Usninsäure (A. Kraus).

Gewinnung und Eigenschaften der Usninsäure. Die Gewinnung der Usninsäure erfolgt im wesentlichen nach den Angaben von Widman[1]) durch Extraktion der möglichst stark zusammengepreßten Flechten mit Äther oder Benzol. Als Ausgangsmaterial dienten verschiedene Varietäten der *Bartflechte* (Usnea barbata), die im südlichen Schwarzwald gesammelt worden waren. Bei der Extraktion scheidet sich

[1]) A. **310**, 233 (1900).

Digitized by Google

die Usninsäure, die ausschließlich als freie Säure in den Flechten vorliegt, in schönen gelben Krystallen schon großenteils aus dem Extraktionsmittel ab, zusammen mit einer farblosen Säure vom Schmelzp. 225°. Durch Umkrystallisieren aus Benzol (Löslichkeit in der Hitze 1:15), in dem die farblose Säure unlöslich ist, läßt sich die Usninsäure schon ziemlich rein erhalten; zur völligen Reinigung wird sie noch einmal aus Eisessig (Löslichkeit in der Hitze 1:12) umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt etwa 1 Proc. vom Gewicht der lufttrockenen Flechte an roher Säure.

Die so gewonnene Usninsäure schmilzt bei 202—204°; sie ist optisch aktiv, und zwar rechtsdrehend.

0,3098 g d-Usninsäure mit Chloroform zu 25 ccm gelöst gaben $\alpha_D = +12{,}09°$; $l = 2$ dm, $t = 17°$. $[\alpha]_D^{17} = +492{,}2°$. Widman gibt[1]), ebenso Salkowski[2]), $[\alpha]_D = 492—495°$ an.

Zur Umwandlung der d-Usninsäure in rac. Usninsäure wird die d-Verbindung mit der in der Hitze zur Lösung gerade ausreichenden Menge trockenen Xylols 6 Stunden am Rückfluß zum Sieden erhitzt; die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt, der in der Mutterlauge gelöste Rest durch Alkohol ausgefällt. Das Rohprodukt schmilzt schon konstant bei 193—194° und erweist sich als völlig inaktiv.

0,3051 g Subst. mit Chloroform zu 25 ccm gelöst ließen bei 15° im 2 dm-Rohr keine Drehung erkennen.

Usninsäure ist eine einbasische Säure.

0,1645, 0,1682 g rac. Usninsäure in Alkohol oder Alkohol/Essigester suspendiert verbrauchten 5,7 bzw. 5,6 ccm NaOH (f = 0,0921). Indicator Phenolphtalein.

$C_{18}H_{16}O_7$ Ber. M 344 Gef. M 319, 327.

Mehr Alkali wird auch beim Kochen nicht verbraucht: 0,4598 g d-Usninsäure werden in 50 ccm absolutem Äthylalkohol suspendiert und unter Zusatz von Phenolphtalein eine Natriumäthylatlösung (f = 0,2122) zufließen lassen bis Rotfärbung eintritt. Verbraucht: 6,4; ber. 6,2 ccm für 1 Äquivalent Alkali. Mehr Alkali wird auch bei längerem Kochen mit einem geringen Überschuß an Natriumäthylat nicht verbraucht.

---

[1]) A. **310**, 243 (1900).

[2]) A. **314**, 97 (1900); **319**, 391 (1901); **377**, 123 (1910).

Digitized by Google

Selbst $^3/_4$stündiges Kochen mit 3 Äquivalenten Natriumalkoholat ließ die Usninsäure völlig unverändert.

Gegen konz. Schwefelsäure ist die Usninsäure in der Kälte völlig beständig. Sie löst sich darin reichlich mit orangegelber Farbe und fällt beim Eingießen der Lösung in Wasser unverändert wieder aus.

Die Darstellung eines Esters der Usninsäure mit Diazomethan gelang A. Kraus bei der rac. Usninsäure ebensowenig, wie es bei der d-Form Widman gelungen war, ein Methylierungsprodukt zu fassen. Usninsäure reagiert zwar mit ätherischer Diazomethanlösung unter Stickstoffentwicklung, das Reaktionsprodukt bildet jedoch eine rotbraune Schmiere, die auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen ist.

Die Usninsäure ergibt nach Zerewitinoff mit Methylmagnesiumjodid in Anisol eine Methanmenge, die 3 aktiven Wasserstoffatomen entspricht. Bei den Bestimmungen wurde jeweils 10 Minuten auf 70° erhitzt.

0,0991, 0,1048 g Subst.: 17,8, 20,8 ccm CH_4 (korr.) nach Zerewitinoff. Ber. für 3 aktive H: 19,4, 20,5 ccm.

Bei den Versuchen, Usninsäure katalytisch zu hydrieren, konnte nur eine äußerst langsame Wasserstoffaufnahme erzielt werden, die nur eine sehr geringe Menge der angewandten Usninsäure in Schmieren verwandelte. Versuche, Usninsäure zu reduzieren oder zu oxydieren, ergaben keine Anhaltspunkte für die Beurteilung der Konstitution. Oxydationsversuche ergaben einen völligen Abbau zu Essigsäure, Oxalsäure und CO_2.[1])

rac. Usninsäure-bisphenylhydrazid-anhydrid (XXV).

Um die Angaben Widmans[2]) nachzuprüfen, werden 1,5 g rac. Usninsäure mit 15 ccm Alkohol und 1,5 g Phenylhydrazin $2^1/_2$ Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Der ausgefallene intensiv gelbe Körper vom Schmelzp. 256—258° wird aus Xylol in feinen Nadeln vom Schmelzp. 265° erhalten. Eigenschaften und Zusammensetzung entsprechen den Angaben Widmans.

3,795, 3,980 mg Subst. (bei 140° im Hochvakuum getrocknet; Abnahme 0,2 Proc.) 9,925, 10,420 mg CO_2, 1,545, 1,865 mg H_2O. — 4,165 mg Subst.: 0,384 ccm N_2 (14°, 738 mm).

---

[1]) Die von Widman, A. **310**, 249, 277 (1900) beschriebene „Usnonsäure", die er durch vorsichtige Oxydation mit Kaliumpermanganat erhielt, haben wir nicht weiter untersucht.

[2]) A. **310**, 261 (1900).

Digitized by Google

$C_{30}H_{26}O_4N_4$ (506,4)	Ber. C 71,15	H 5,02	N 11,07
	Gef. „ 71,33, 71,40	„ 4,55, 5,24	„ 10,65.

rac. Usninsäure-phenylbenzylhydrazid.

1,4 g rac. Usninsäure werden mit 4,0 g frisch aus dem Chlorhydrat dargestelltem Phenyl-benzyl-hydrazin und 15 ccm Alkohol 2 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Es geht alles in Lösung, dann scheiden sich hellgelbe Krystalle aus, die nach dem Erkalten abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert werden. Schmelzp. 195°. Hellgelbe, rhombische Blättchen, die in Soda unlöslich sind.

4,260 mg Subst.: 11,10 mg CO_2, 2,07 mg H_2O. — 8,668 mg Subst.: 0,380 ccm N_2 (16°, 728 mm).

$C_{31}H_{28}O_6N_2$ (524,4)	Ber. C 71,00	H 5,34	N 5,34
	Gef. „ 71,06	„ 5,42	„ 4,96.

d-Diacetyl-usninsäure (XXIV).

6 g fein gepulverte d-Usninsäure werden in 40 ccm wasserfreiem Pyridin suspendiert und unter Eiskühlung mit 10 g (6 Mol) frisch destilliertem Essigsäureanhydrid tropfenweise versetzt. Dann erwärmt man $^1/_2$ Stunde auf 70°, gießt das Reaktionsgemisch, in dem die Usninsäure inzwischen mit roter Farbe in Lösung gegangen ist, in verdünnte Salzsäure, saugt nach längerem Stehen die ausgefallene schwach orangegelbe Masse ab (7,5 g), reibt sie mit Methanol an, wobei sie krystallisiert und krystallisiert die nochmals abgesaugte Substanz aus Methanol aus. Ausbeute 2,5 g reine Säure vom Schmelzp. 199—200°. Aus den Mutterlaugen lassen sich weitere Mengen von niedrigerem Schmelzpunkt gewinnen. Die Verbindung stellt feine blaßgelbe Nadeln dar, ist in Bicarbonat in fein verteiltem Zustande leicht löslich und gibt eine weinrote Eisenchloridreaktion.

0,1366 g Subst. (im Hochvakuum bei 100° konstant): 0,3094 g CO_2, 0,0532 g H_2O.

$C_{22}H_{20}O_9$ (428,3)	Ber. C 61,68	H 4,67
	Gef. „ 61,40	„ 4,36.

Die Verbindung ist optisch aktiv.

Digitized by Google

0,1034 g Subst. mit Chloroform zu 10 ccm gelöst gaben $\alpha_D = +2{,}12^0$; $l = 1$ dm, $t = 16^0$. $[\alpha]_D^{16} = +205^0$.

Bei der Verseifung mit Natronlauge wird d-Usninsäure zurückgewonnen.

0,9 g Subst. werden mit 30 ccm $^n/_2$-NaOH $1^1/_2$ Stunden am Rückfluß gekocht; die dunkelbraune Lösung wird angesäuert, der ausgefallene braune Körper abgesaugt, mit Methanol angerieben und das Ungelöste nochmals zweimal aus Methanol, in dem es sehr schwer löslich ist, umkrystallisiert. Gelbe Krystalle vom Schmelzp. 194°; Mischprobe mit d-Usninsäure. 0,0697 g Subst. mit Chloroform zu 10 ccm gelöst gaben $\alpha_D = +3{,}55^0$; $l = 1$ dm, $t = 16^0$. $[\alpha]_D^{16} = +509{,}4^0$. Auch beim Verseifen der d-Diacetylusninsäure durch Eintragen in kalte konz. Schwefelsäure und Eingießen in Wasser wird d-Usninsäure zurückgewonnen.

rac. Diacetyl-usninsäure (XXIV).

Die Darstellung aus rac. Usninsäure ist die gleiche wie bei der d-Verbindung. Der Schmelzpunkt stimmt zufällig mit dem der d-Verbindung überein; er liegt bei 199 bis 200°.

0,1279, 0,1180, 0,1349 g Subst.: 0,2892, 0,2679, 0,3071 g CO_2, 0,0564, 0,0514, 0,0592 g H_2O.

$C_{22}H_{20}O_9$ (428,3)	Ber. C 61,68		H 4,67
	Gef. „ 61,67, 61,90, 62,08		„ 4,93, 4,88, 4,91.

Bei der Titration mit Alkali erweist sich die Diacetyl-usninsäure als einbasische Säure.

0,1314, 0,1808 g Subst. in Essigester/Alkohol oder Benzol/Alkohol gelöst verbrauchten augenblicklich 3,7, 5,0 ccm NaOH (f = 0,0921).

$C_{22}H_{20}O_9$	Ber. M 428	Gef. M 386, 393.

Um die Zusammensetzung der Verbindung sicherzustellen, war es nötig, Acetylbestimmungen durchzuführen; die Werte für C und H liegen für eine Mono-, Di- und Triacetyl-usninsäure zu nahe beisammen.

Die übliche Methode, Verseifung der Acetylverbindung mit NaOH, war hier nicht anzuwenden, da Usninsäure selbst gegen Alkali nicht stabil ist. Sie könnte unter teilweisem Übergang in Usnetinsäure CO_2 und Essigsäure liefern. Auch die Methode von Freudenberg[1]) versagte hier. Sie lieferte Werte, die zufällig scharf auf eine Triacetyl-

[1]) A. **433**, 230 (1923).

Digitized by Google

usninsäure stimmten, aber unbrauchbar sind, weil wie wir durch Vorlegen von Barytwasser nachweisen konnten, dabei CO_2 abgespalten wird. Aber auch dann, wenn man dieses CO_2 getrennt bestimmt, sind die Werte noch zu hoch für ein Diacetylderivat. Usninsäure selbst gibt nämlich nach der Freudenbergschen Methode etwas saures Destillat. Schließlich benutzten wir die Tatsache, daß Diacetylusninsäure von konz. Schwefelsäure in der Kälte quantitativ zu Usninsäure zurückverseift wird.

Zur Acetylbestimmung verwandten wir die von F. Kögl und J. J. Postowsky[1]) abgebildete und eingehend beschriebene Apparatur. Man wiegt mit einem an einem langen Stiel sitzenden Wägeröhrchen[2]), das bequem auf die Gabel der Mikrowage gelegt werden kann, in den Einsatzkolben (B in der Köglschen Abbildung[3]) etwa 10—20 mg Substanz ab, übergießt ohne weitere Vorsichtsmaßregeln mit 1 ccm konz. reiner Schwefelsäure, bringt die Substanz durch vorsichtiges Bewegen des Einsatzkolbens in Lösung und läßt das Ganze etwa eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen. Dann vertauscht man den mit Stanniol überzogenen Stopfen, der bis dahin das Einsatzkölbchen verschlossen hatte, mit dem Gummistopfen, der das Dampfeinleitungsrohr *C* und den Destillationsaufsatz *DE* trägt, kühlt das Einsatzkölbchen in einer Kältemischung gut ab und setzt durch das Rohr *C* auf einmal etwa 2 ccm Wasser zu. Dann wird die Essigsäure, wie von Kögl beschrieben, überdestilliert und titriert. Voraussetzung für die Brauchbarkeit der Methode ist, daß die angewandte Substanz durch die konz. Schwefelsäure nur verseift und nicht etwa beim Stehenlassen mit der konz. Schwefelsäure oder beim Kochen mit der verdünnten Säure in anderer Weise unter Bildung saurer, wasserdampfflüchtiger Substanzen zersetzt wird. Man überzeugt sich am besten durch einen Blindversuch mit der nicht acetylierten Verbindung davon, ob die Methode in dem betreffenden Falle brauchbar ist. Versuche mit Acetylbenzoin, Acetyl-desoxycholsäure, Diacetylhydrochinon und Diacetylalizarin ergeben die Brauchbarkeit der Methode[4]), die sich auch bei den Acetylderivaten der Usninsäure und Decarbousninsäure durchaus bewährt hat. Die erhaltenen Werte bleiben allerdings in einigen Fällen 1 sogar 2 Proc. hinter der Theorie zurück, gestatten aber

---

[1]) A. **440**, 34 (1924).

[2]) Bei horizontal gehaltenem Stiel ist das Wägeröhrchen etwas schräg nach oben gerichtet. Dafür ist am anderen Ende der Stiel nach unten umgebogen, so daß dieses Stück des Stieles das Gegengewicht des nach oben gerichteten Wägeröhrchens darstellt und es daher auf der Gabel der Mikrowage in der geschilderten Lage stabil erhält.

[3]) Der Einsatzkolben faßt etwa 35 ccm in seinem kugeligen Teil.

[4]) A. Kraus, Dissertation, Universität Freiburg i. Br., 1925.

Digitized by Google

bei allen von uns untersuchten Substanzen die Zahl der Acetyle mit Sicherheit festzulegen, da die für die verschiedenen Möglichkeiten (Mono-, Di-, Tri- usw. Acetylverbindung) berechneten Werte mindestens um 5 Proc. auseinanderliegen. Alle in dieser Arbeit angegebenen Acetylbestimmungen sind nach dieser Methode durchgeführt worden.

20,205, 44,639 mg Subst.: 9,01, 19,50 ccm NaOH ($f = 0{,}9917 \times 10^{-2}$) (Acetylbestimmung).

$C_{22}H_{20}O_9$ (428,3) Ber. $CH_3.CO$ 20,1 Gef. $CH_3.CO$ 19,0, 18,95.

Eine Kontrollbestimmung mit 8,836 mg Usninsäure ergab kein saures Destillat.

Die Acetylverbindung stellt also eine Diacetyl-usninsäure dar. Durch Natronlauge oder konz. Schwefelsäure wird die Verbindung zu rac. Usninsäure zurückverseift.

Wir erwähnen noch, daß Versuche, Usninsäure mit Acetyl- oder Benzoylchlorid und Benzoesäureanhydrid in Pyridin umzusetzen, zu nicht krystallisierenden Produkten führten. Erhitzen der d-Usninsäure mit Benzoesäureanhydrid für sich allein oder in Benzol läßt sie unverändert; sie wird dabei nur racemisiert. Auch ein Versuch, in Usninsäure mit Methoxy-essigsäureanhydrid in Pyridin den Methoxyacetylrest einzuführen[1]), führte nur in äußerst geringer Ausbeute zu einem krystallisierten, aber noch nicht reinen Produkt.

Decarbousninsäure (A. Kraus).

Die Darstellung erfolgt nach Widmans Vorschrift[2]), dessen Angaben über Ausbeute und Eigenschaften der so gewonnenen Decarbousninsäure wir bestätigen können. Nur finden wir bei der Titration mit Phenolphtalein als Indicator einen Alkaliverbrauch, der nicht 2 sondern nur 1,7—1,8 Äquivalenten entspricht. Die zweite, schwächer saure Gruppe der Decarbousninsäure läßt sich also nicht ganz zu Ende titrieren.

0,1640, 0,1432 g Decarbousninsäure in Essigester–Alkohol bzw. Benzol–Alkohol gelöst, verbrauchten 9,9, 8,3 ccm NaOH ($f = 0{,}9021$). Ber. für 2 Äquivalente 11,2, 9,8 ccm.

Diacetyl-decarbousninsäure (XXXII). 10 g racemische Diacetyl-usninsäure werden mit 170 ccm 60-proc. Essigsäure

[1]) Die Zahl der eingetretenen Methoxyacetylreste hätte sich in diesem Falle leicht durch Methoxylbestimmung finden lassen, da Usninsäure selbst kein Methoxyl enthält.

[2]) A. 310, 267 (1900).

Digitized by Google

3 Stunden am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die kaum gefärbte Lösung wird in Wasser gegossen, die sich dabei ausscheidende, schwach gelbliche Substanz durch Ausäthern isoliert. Nach dem Abdestillieren des größten Teiles des Äthers krystallisieren 6 g rohe Diacetyl-decarbousninsäure, die bei 95° sintern und bei 108° schmelzen. Durch Umkrystallisieren aus Methanol erhält man die reine Verbindung in weißen, derben Nädelchen vom Schmelzp. 112°. Die Substanz hält, obwohl sie nicht merklich hygroskopisch ist, etwas Wasser hartnäckig fest.

3,855 mg Subst. (bei 60—80° im Vakuum getrocknet; Abnahme 2,2 Proc.): 8,860 mg CO_2, 1,355 mg H_2O.

$C_{21}H_{22}O_8$ (402,5)	Ber.	C 62,69	H 5,47
	Gef.	„ 62,68	„ 5,79.

Die Acetylbestimmung bestätigt das Vorliegen eines Diacetylderivats.

24,064, 36,461, 22,241 mg Subst.: 10,68, 17,24, 10,66 ccm NaOH ($f = 0{,}9917 \times 10^{-2}$).

$C_{21}H_{22}O_8$	Ber.	$CH_3.CO$ 21,9
	Gef.	„ 18,9, 20,2, 20,5.

Eine Kontrollbestimmung mit Decarbousninsäure ergab kein saures Destillat.

Aus der Äther-Mutterlauge der ersten Krystallisation wird durch weiteres Eindampfen im Exsiccator über Ätzkali-Schwefelsäure, waschen des Rückstandes mit Wasser und Umkrystallisieren aus Methanol eine zweite unscharf bei 95—98° schmelzende Krystallisation erhalten, die nach der Acetylbestimmung 19,65, 19,65 Proc. Acetyl enthält. Vermutlich liegt hier ein Gemisch der Diacetylverbindung vom Schmelzpunkt 112° mit einer isomeren, durch Acetylwanderung entstandenen Diacetyl-decarbousninsäure vor.

Die Diacetyl-decarbousninsäure ist in Bicarbonat unlöslich, in Soda farblos, in Alkali gelb löslich und gibt eine weinrote Färbung mit Eisenchlorid in Alkohol. Die Titration ergibt, daß sie eine einbasische Säure darstellt.

0,0982 g Subst. (in Alkohol gelöst): 4,60 ccm NaOH ($f = 0{,}0535$).

$C_{21}H_{22}O_8$	Ber. M 402,3	Gef. M 399.

Die beim Übergang von Diacetyl-usninsäure in Diacetyl-decarbousninsäure stattfindende Kohlensäureabspal-

Digitized by Google

tung wurde in einem besonderen Versuch quantitativ verfolgt.

0,3394 g racemische Diacetyl-usninsäure werden mit 28 ccm 60-proc. Essigsäure 3 Stunden im siedenden Kochsalzbad erhitzt. Die abgespaltene Kohlensäure wird durch einen Stickstoffstrom in mit Barytwasser beschickte Péligotrohre übergetrieben; das Bariumcarbonat wird in 17,05 ccm HCl ($f = 0{,}1139$) aufgelöst. Zur Rücktitration wurden 6,35 ccm NaOH ($f = 0{,}0535$) verbraucht. Das entspricht 0,72 Millimol CO_2, während sich für die Abspaltung von 1 CO_2 aus 0,3394 g Usninsäure 0,79 Millimol CO_2 berechnen.

Erwähnt sei noch, daß es bei der Darstellung der Diacetyl-decarbousninsäure gleichgültig ist, ob man von der aktiven oder racemischen Diacetyl-usninsäure ausgeht. Sie erweist sich auch im ersteren Falle als optisch inaktiv.

Durch konz. Schwefelsäure wird sie zur Decarbousninsäure zurückverseift.

0,1 g Subst. werden mit wenig konz. Schwefelsäure in der Kälte 3 Stunden stehen gelassen. Man gießt in Wasser und reibt die gelbbraune Fällung nach dem Absaugen mit wenig Methanol an, wobei sie krystallisiert. Schmelzp. 178°, der sich bei nochmaligem Umkrystallisieren aus Methanol nicht weiter ändert; Mischprobe mit Decarbousninsäure.

3,395 mg Subst. (bei 80° im Hochvakuum getrocknet): 8,030 mg CO_2, 1,820 mg H_2O.

$C_{17}H_{18}O_6$ (318,2)	Ber.	C 64,15	H 5,66
	Gef.	„ 64,44	„ 5,99.

Triacetyl-decarbousninsäure (XXXIV) wurde von uns zuerst als Nebenprodukt bei der Darstellung der d- oder racemischen Diacetyl-usninsäure erhalten. Man isoliert sie am sichersten so, daß man das durch Eingießen der Pyridinlösung in Wasser erhaltene Rohprodukt trocknet und mit Gasolin (Siedep. 80°) aus der Hülse extrahiert. Diacetyl-usninsäure geht dabei in Lösung. Aus dem in Gasolin unlöslichen Teil scheidet sich beim Anreiben mit Methanol eine sehr geringe Menge einer farblosen Verbindung aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Methanol farblose, feine, verfilzte Nadeln bildet, die bei 166° schmelzen. Die Analyse und Acetylbestimmung ergibt das Vorliegen einer Triacetyl-decarbousninsäure.

Digitized by Google

3,960, 3,510 mg Subst. (bei 80° im Hochvakuum getrocknet): 9,015, 8,000 mg CO_2, 1,980, 1,740 mg H_2O. — 11,323 mg Subst.: 7,05 ccm NaOH ($f = 0{,}9917 \times 10^{-2}$) (Acetylbestimmung).

$C_{23}H_{24}O_9$ (444,3)	Ber.	C 62,16	H 5,40	$CH_3.CO$	29,1
	Gef.	„ 62,08, 62,16	„ 5,59, 5,54	„	26,6.

Man erhält die Triacetyl-decarbousninsäure auch in geringer Menge beim Behandeln von Diacetyl-usninsäure mit Essigsäureanhydrid. 0,15 g Diacetyl-usninsäure werden mit 3 g Essigsäureanhydrid fünf Stunden am Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird durch Stehenlassen im evakuierten Exsiccator über Ätzkali von überschüssigem Essigsäureanhydrid befreit, die dunkelbraune stark verschmierte Masse mit Methanol angerieben, das Ungelöste abgesaugt und aus Methanol umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 164°, die durch Mischschmelzpunkt und ihr Verhalten mit Triacetyl-decarbousninsäure identifiziert werden.

In etwas größerer Menge entsteht die Triacetyl-decarbousninsäure bei der Weiteracetylierung der Mutterlaugenkrystallisation der Diacetyl-decarbousninsäure vom Schmelzpunkt 95—98°. 2,2 g dieses Produkts werden in 4 ccm Pyridin mit 1,8 g (3 Mol) Essigsäureanhydrid versetzt und auf dem Wasserbad 1 Stunde auf 70° erhitzt. Man gießt in verdünnte Salzsäure, saugt ab, reibt mit Methanol an, saugt ab und krystallisiert das Ungelöste zweimal aus Methanol um. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 166°, die durch Mischschmelzpunkt mit den eben erwähnten Präparaten identifiziert werden.

3,965 mg Subst. (bei 80° im Hochvakuum getrocknet): 9,070 mg CO_2, 1,995 mg H_2O. — 8,689 mg Subst.: 5,28 ccm NaOH ($f = 0{,}9917 \times 10^{-2}$).

$C_{23}H_{24}O_9$ (444,3)	Ber.	C 62,16	H 5,40	$CH_3.CO$	29,1
	Gef.	„ 62,38	„ 5,63	„	26,0.

Triacetyl-decarbousninsäure ist in Bicarbonat und Soda auch in feinverteiltem Zustand völlig unlöslich, löst sich aber in Natronlauge ziemlich rasch unter Gelbfärbung auf. Aus dieser Lösung läßt sie sich aber nicht mehr unverändert zurückgewinnen. In Alkohol gibt sie mit Eisenchlorid keine Färbung. Durch konz. Schwefelsäure wird bis zu Decarbousninsäure verseift.

0,1 g Subst. werden mit wenig konz. Schwefelsäure zur Lösung gebracht. Man läßt $1^1/_2$ Stunden bei Zimmertemperatur stehen, gießt in Wasser, saugt ab, reibt mit Methanol an und identifiziert die er-

Digitized by Google

haltene Verbindung durch den Schmelzpunkt (176°) und Mischschmelzpunkt mit Decarbousninsäure.

Tetra-acetyl-decarbousninsäure (XXXIII). 0,3 g Decarbousninsäure werden in 7 ccm Pyridin mit 0,9 g (9 Mol) Essigsäureanhydrid versetzt. Man läßt über Nacht stehen gießt in verdünnte Salzsäure, saugt die ausgefallene ockergelbe Masse ab, reibt mit Methanol an und krystallisiert aus Methanol um. Messinggelbe schiffchenförmige Krystalle vom Schmelzp. 189°.

Unter etwas anderen Bedingungen ist die Ausbeute schlechter. 1,0 g Decarbousninsäure wurden in 17 ccm Pyridin mit 2,5 Essigsäureanhydrid 30 Minuten auf 70° erwärmt; die Flüssigkeit färbt sich dunkelrot. Man isoliert wie immer und erhält beim Umkrystallisieren aus Methanol ein Gemisch von schiffchenförmigen gelben Krystallen der Tetraacetyl-decarbousninsäure mit langen farblosen feinen Nadeln, die vermutlich Triacetyl-decarbousninsäure darstellten. Durch fraktionierte Krystallisation läßt sich die in Methanol schwerer lösliche Tetra-acetylverbindung vom Schmelzp. 189° rein erhalten.

3,650, 3,990 mg Subst. (bei 100° im Hochvakuum getrocknet): 8,265, 9,000 mg CO_2, 1,810, 2,000 mg H_2O — 4,689 mg Subst.: 3,76 ccm NaOH ($f = 0{,}9917 \times 10^{-2}$) (Acetylbestimmung).

$C_{25}H_{26}O_{10}$ (486,3)	Ber. C 61,73	H 5,35	$CH_3.CO$ 35,4
	Gef. „ 61,66, 61,52	„ 5,54, 5,60	„ 34,2.

Man erhält die gleiche Verbindung auch durch Weiteracetylieren der Diacetyl-decarbousninsäure. 0,5 g Diacetylverbindung werden mit 3 ccm Pyridin und 0,5 g Essigsäureanhydrid (4 Mol) $^3/_4$ Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt. Man arbeitet wie immer auf und erhält aus Methanol auch hier die Tetraacetyl-decarbousninsäure in messinggelben schiffchenförmigen Krystallen vom Schmelzp. 189°.

3,935, 3,805 mg Subst. (bei 100° im Hochvakuum getrocknet): 8,900, 8,720 mg CO_2, 1,930, 1,890 mg H_2O. — 10,912, 18,102 mg Subst.: 8,96, 14,84 ccm NaOH ($f = 0{,}9917 \times 10^{-2}$) (Acetylbestimmung).

$C_{25}H_{20}O_{10}$ (486,3).

Ber. C 61,73	H 5,35	$CH_3.CO$ 35,4
Gef. „ 61,67, 61,70	„ 5,48, 5,51	„ 35,0, 35,0.

Die Tetraacetyl-decarbousninsäure ist unlöslich in Bicarbonat und Soda, löst sich aber in Alkali noch langsam mit gelber Farbe auf. Sie gibt in Alkohol keine Färbung mit Eisenchlorid. Durch Stehenlassen mit konz. Schwefelsäure wird sie zu Decarbousninsäure zurückverseift. 0,1 g Tetraacetylverbindung werden 2 Stunden mit konz. Schwefel-

Digitized by Google

säure stehen gelassen. Man gießt in Wasser, saugt ab, reibt mit Methanol an und krystallisiert einmal aus Methanol um. Decarbousninsäure vom Schmelzp. 176—177°. (Mischprobe.)

Phenylhydrazinderivat der Decarbousninsäure (XXXV). (K. Heuck.)

Widman gibt an, daß diese Verbindung in Alkali unlöslich ist[1]); da diese Angabe im Widerspruch zu unseren Ansichten über ihre Konstitution stand, haben wir sie nachgeprüft und die Verbindung nach Widmans Angaben unschwer erhalten. Sie schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus 90-proc. Alkohol bei 208—211° (Zersetzung).

3,586 mg Subst. (bei 80° im Vakuum getrocknet): 9,56 mg CO_2, 1,87 mg H_2O.

$C_{29}H_{28}O_3N_4$ (480)	Ber. C 72,50	H 5,82
	Gef. „ 72,71	„ 5,84.

Sie besitzt also die von Widman angegebene Zusammensetzung, löst sich aber im Gegensatz zu seinen Angaben in feinverteiltem Zustand glatt mit gelber Farbe in Alkali auf und gibt in Alkohol eine rotbraune Eisenchloridreaktion.

Usnetinsäure (K. Heuck).

Die Darstellung der Usnetinsäure erfolgt im wesentlichen nach dem Verfahren von Salkowski[2]) und Paternò[3]), das auch Widman[4]) und Hesse[5]) benutzten. Da aber die Ausbeute an Usnetinsäure sehr von den Bedingungen abhängt, unter denen man die Alkalispaltung durchführt, so sei hier nochmals das wesentliche angeführt. Entscheidend ist die Anwendung sehr konzentrierten Alkalis bei relativ niedriger Temperatur.

---

[1]) A. **310**, 274 (1900).
[2]) B. **8**, 1461 (1875); A. **319**, 391 (1901).
[3]) Gazz. **12**, 239 (1882). [4]) A. **324**, 155 (1902).
[5]) J. pr. (2) **63**, 525 (1901); **65**, 540 (1902).

Digitized by Google

1 Teil Usninsäure wird mit 3 Teilen 75-proc. Kalilauge unter peinlichem Ausschluß von Sauerstoff (H_2-Strom) am Wasserbad erhitzt, wobei die Usninsäure mit dunkelroter Farbe in Lösung geht. Bei 80—90° Badtemperatur entweicht unter lebhaftem Aufschäumen Aceton.[1]) Wenn nach 30—45 Minuten das Schäumen nachläßt, wird gekühlt und immer unter Ausschluß von Sauerstoff vorsichtig mit Salzsäure angesäuert. Es fällt ein sehr voluminöser blaßgelber Niederschlag, der nach 1—2 stündigem Stehen sich gut absaugen läßt. Er wird mit viel Wasser gewaschen, getrocknet und gibt beim 3 maligen Umkrystallisieren aus 70-proc. Essigsäure 50 Proc. d. Th. an reiner Usnetinsäure, die bei 209—210° (Sintern ab 195°) unter Zersetzung schmilzt. Krystallisiert man die reine Usnetinsäure aus 90-proc. Methanol um, so schmilzt sie, wie auch Widman angibt, bei 198°. Die Mutterlaugen enthalten stark luftempfindliche, dunkle Nebenprodukte, die nicht weiter untersucht wurden. Aus der wäßrigen Lösung läßt sich neben einer geringen Menge eines mit Essigester extrahierbaren nicht krystallisierenden sehr luftempfindlichen Harzes *Essigsäure* in reichlicher Menge erhalten. Die Zusammensetzung der Usnetinsäure ist durch zahlreiche Analysen[2]) sichergestellt. In Alkohol gelöste Usnetinsäure gibt eine tintenartige blauschwarze Färbung mit Eisenchlorid.

Usnetinsäuremethylester wird erhalten, wenn man in Äther aufgeschlämmte Usnetinsäure mit 1 Mol ätherischer Diazomethanlösung versetzt. Unter heftiger Stickstoffentwicklung geht die Usnetinsäure in Lösung. Man verdampft den Äther und krystallisiert den Rückstand aus Alkohol um. Farblose Krystalle vom Schmelzp. 190—192°, die sich schon in Bicarbonat auflösen und mit Eisenchlorid in Alkohol eine tintenartig blauschwarze Färbung geben.

---

[1]) A. Kraus hat in einem besonderen Versuch die Menge des abgespaltenen Acetons bestimmt. Er erhielt 20 Proc. der für 1 Mol berechneten Menge (als p-Nitrophenylhydrazon gewogen).

[2]) Vgl. Widman, A. **344**, 156 (1902); dort weitere Literatur; Hesse, J. pr. (2) **65**, 540 (1902); Manzo Nakao, Journ. Pharm. Soc. Japan **1923**, Nr. 496, 31; C. **1925**, II, 1769.

Digitized by Google

3,126 mg Subst. (bei 80° im Vakuum keine Abnahme): 7,04 mg CO_2, 1,60 mg H_2O.

$C_{15}H_{16}O_6$ (292)	Ber. C 61,64	H 5,52
	Gef. „ 61,42	„ 5,73.

Der *Methyläther des Usnetinsäuremethylesters* wird erhalten, wenn man Usnetinsäure in Methanol mit überschüssiger ätherischer Diazomethanlösung (3 Mol) versetzt. Man dampft ein und krystallisiert den Rückstand mehrmals aus Methanol um. Blaßgelbe Nadeln vom Schmelzp. 117 bis 118°. Mit Eisenchlorid in Alkohol Grünfärbung.

3,250 mg Subst. (bei 60° im Vakuum keine Abnahme): 7,50 mg CO_2, 1,74 mg H_2O.

$C_{16}H_{18}O_6$ (306)	Ber. C 62,75	H 5,88
	Gef. „ 62,94	„ 5,99.

Usnetol und Derivate (K. Heuck).

Usnetol $C_{13}H_{14}O_4$ (IV) wird aus Usnetinsäure nach den Angaben der Literatur erhalten. Wir fanden es am zweckmäßigsten die Usnetinsäure in Portionen von 10 g im Hochvakuum bei 230—250° (Metallbad) zu zersetzen. Das gebildete Usnetol destilliert in einer Ausbeute von 70 Proc. d. Th. über. Beim Umkrystallisieren aus 80-proc. Essigsäure werden gelbe Nadeln vom Schmelzp. 178—179° erhalten, die in Alkohol mit Eisenchlorid eine tintenartige Blaufärbung geben. An der Zusammensetzung $C_{13}H_{14}O_4$ kann auf Grund der in der Literatur angegebenen Analysen und unserer Analysen der Derivate kein Zweifel sein.

Monoacetyl-usnetol (XI; R=CH_3.CO—). 0,1 g Usnetol werden mit 0,5 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stunden auf 120 bis 140° erwärmt. Das Essigsäureanhydrid wird im Vakuum abdestilliert, der Rückstand bildet nach dem Umkrystallisieren aus Methanol hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 173°, die mit Eisenchlorid in Alkohol eine dunkelgrüne Färbung geben. Ausbeute quantitativ.

3,899 mg Subst.: 9,39 mg CO_2, 2,15 mg H_2O.

$C_{15}H_{16}O_6$ (276)	Ber. C 65,22	H 5,80
	Gef. „ 65,68	„ 6,03.

Digitized by Google

Diacetyl-usnetol (XII). 1 Mol Usnetol wird mit 4 Mol Essigsäureanhydrid und 8 Mol Pyridin 1 Stunde auf 180° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird in verdünnte Salzsäure eingegossen; der in quantitativer Ausbeute erhaltene Niederschlag krystallisiert aus mäßig verdünntem Alkohol in fast farblosen Rhomben vom Schmelzp. 157°, die in Alkali in der Kälte unlöslich sind und in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung mehr geben.

3,957 mg Subst.: 9,29 mg CO_2, 2,09 mg H_2O.

$C_{17}H_{18}O_6$ (318)	Ber. C 64,15	H 5,66
	Gef. „ 64,03	„ 5,91.

Usnetol-oxim (XIV). Usnetol wird in überschüssiger 2 n-Natronlauge gelöst und 3 Mol Hydroxylaminchlorhydrat in wenig Wasser zugegeben. Man läßt in einer Wasserstoffatmosphäre bei Zimmertemperatur stehen, säuert am nächsten Morgen die Lösung, die sich dunkelrot gefärbt hat, an, saugt den voluminösen Niederschlag ab und krystallisiert ihn aus 70-proc. Alkohol um. Farblose Nadeln, die von 205° ab beginnen sich dunkel zu färben und bei 221—223° unter Zersetzung schmelzen. Das Oxim, das sich am Licht oberflächlich grün färbt, ist in Soda leicht löslich und gibt in Alkohol eine tintenartige blauschwarze Färbung mit Eisenchlorid.

4,008 mg Subst. (bei 80° im Vakuum konstant): 9,00 mg CO_2, 2,12 mg H_2O. — 4,144 mg Subst.: 0,204 ccm N_2 (20°, 722 mm).

$C_{13}H_{15}O_4N$ (249)	Ber. C 62,65	H 6,03	N 5,62
	Gef. „ 61,85	„ 5,92	„ 5,45.

Mit Hydroxylaminacetat in Alkohol wird das gleiche Oxim nur in sehr geringer Ausbeute erhalten: 0,3 g Usnetol werden in wenig Methanol heiß gelöst, mit der Lösung von 0,25 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0,6 g Natriumacetat in wenig Wasser versetzt und 4 Stunden am Wasserbad erwärmt. Beim Abkühlen krystallisieren 0,23 g Usnetol unverändert wieder aus. Aus der Mutterlauge läßt sich durch Wasser das Oxim fällen, das aus Alkohol umkrystallisiert wie das in alkalischer Lösung erhaltene Oxim bei 205° sintert und bei 210—212° unter Zersetzung schmilzt (Mischprobe).

Diacetyl-usnetol-oxim. 0,2 g Usnetol-oxim werden mit 4 Mol Essigsäureanhydrid und 8 Mol Pyridin 1 Stunde auf 100° erhitzt. Man gießt in verdünnte Säure und krystalli-

Digitized by Google

siert den Niederschlag aus 50-proc. Methanol um. Farblose, lichtempfindliche Blättchen vom Schmelzp. 126—127°.

3,819 mg Subst. (bei 100° im Vakuum getrocknet; Abnahme 0,5 Proc.): 8,58 mg CO_2, 2,01 mg H_2O. — 4,088 mg Subst.: 0,161 ccm N_2 (24°, 718 mm).

$C_{17}H_{19}O_6N$ (333)	Ber. C 61,26	H 5,71	N 4,21
	Gef. „ 61,27	„ 5,89	„ 4,36.

Usnetol-phenylhydrazon (XIII). 0,6 g Usnetol werden in 6 ccm Alkohol gelöst mit $2^1/_2$ Mol Phenylhydrazin versetzt. Nach $1^1/_2$ Stunden beginnt die Krystallisation des Phenylhydrazons, das nach einiger Zeit abgesaugt (0,7 g) und aus Alkohol umkrystallisiert wird. Farblose Stäbchen vom Schmelzp. 210—213° (unter Zersetzung), die sich nicht in Bicarbonat, wohl aber leicht in Soda und Natronlauge lösen und in Alkohol mit Eisenchlorid eine rubinrote Färbung geben.

4,048 mg Subst.: 10,45 mg CO_2, 2,34 mg H_2O. — 3,945 mg Subst.: 0,306 ccm N_2 (19°, 728 mm).

$C_{19}H_{20}O_3N_2$ (324)	Ber. C 70,37	H 6,17	N 8,64
	Gef. „ 70,40	„ 6,47	„ 8,69.

Usnetol-methyläther (XI; R=CH_3—). Usnetol wird in trocknem Äther aufgeschlämmt oder besser in Aceton gelöst und mit etwas mehr als 1 Mol Diazomethan versetzt. Nach einiger Zeit wird das Lösungsmittel abdestilliert, die zurückbleibende Krystallmasse mit kaltem Methanol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert; gelbe Nadeln vom Schmelzp. 127—128°, die in Alkali kaum löslich sind und in Alkohol eine dunkelgrüne Eisenchloridreaktion geben.

3,708 mg Subst.: 9,23 mg CO_2, 2,10 mg H_2O.

$C_{14}H_{16}O_4$ (248)	Ber. C 67,74	H 6,45
	Gef. „ 67,89	„ 6,33.

Oxim des Usnetol-methyläthers. 0,3 g Usnetol-methyläther werden mit 3 ccm 50-proc. Alkohol verrieben, mit 3 ccm 4 n-Natronlauge und einer konz. wäßrigen Lösung von 0,3 g Hydroxylaminchlorhydrat versetzt und das ganze 10 Minuten am Wasserbad erhitzt. Beim Abkühlen entsteht ein hellgelber Krystallbrei der Natriumverbindung des Oxims. Man

Digitized by Google

zersetzt mit verdünnter Salzsäure und krystallisiert das Oxim aus 90-proc. Methanol um. Farblose Prismen vom Schmelzp. 184—185°, die sich mit Eisenchlorid in Alkohol blauschwarz färben. Am Licht färbt sich die Substanz gelbgrün.

3,737 mg Subst.: 8,82 mg CO_2, 2,17 mg H_2O.

$C_{14}H_{17}O_4N$ (263)	Ber. C 63,90	H 6,46
	Gef. „ 64,37	„ 6,50.

Phenylhydrazon des Usnetol-methyläthers. Usnetol-methyläther in wenig Alkohol gelöst, wird mit Phenylhydrazin $1^1/_2$ Stunden im Wasserbad erhitzt. Beim Ansäuern mit verdünnter Essigsäure fällt ein gelblich-weißer Niederschlag aus. Beim Umkrystallisieren aus Methanol erhält man sechseckige, farblose Blättchen vom Schmelzp. 164—165°.

4,011 mg Subst.: 10,44 mg CO_2, 2,32 mg H_2O.

$C_{20}H_{22}O_3N_2$ (338)	Ber. C 71,00	H 6,51
	Gef. „ 70,99	„ 6,48.

Dihydro-usnetol (XV). Versuche, Usnetol mit Platinoxyd, Palladium-Calciumcarbonat oder Palladiumchlorür in Alkohol, Aceton oder Alkali zu hydrieren, hatten keinen Erfolg. Die Hydrierung gelingt dagegen in Eisessig mit Palladium als Katalysator.

0,2 g Usnetol werden in 5 ccm Eisessig suspendiert mit 0,1 g Pd versetzt und unter Wasserstoff geschüttelt. In $^1/_2$ Stunde wird die für 1 Mol berechnete Menge Wasserstoff absorbiert, das Usnetol ist in Lösung gegangen. Man fällt aus der Lösung nach dem Abfiltrieren des Palladiums 0,15 g Dihydrousnetol durch Wasserzusatz aus, das aus 60-proc. Methanol umkrystallisiert gelbe Nadeln vom Schmelzp. 162° bildet. Mit Eisenchlorid in Alkohol entsteht eine tintenartig blaue Färbung.

4,690 mg Subst.: 11,38 mg CO_2, 2,96 mg H_2O.

$C_{13}H_{16}O_4$ (236)	Ber. C 66,10	H 6,78
	Gef. „ 66,18	„ 7,06.

Mit Phenylhydrazin entsteht ein gelbes Harz, das nicht zur Krystallisation zu bringen war. Mit Essigsäureanhydrid in Pyridin entstand ebenfalls ein gelbes Harz, das nach einigen Monaten Ansätze

Digitized by Google

zur Krystallisation zeigte, wegen seiner leichten Löslichkeit und unerfreulichen Eigenschaften aber nicht weiter untersucht wurde.

Dihydro-usnetol-oxim. Zu einer Lösung von 0,1 g Dihydrousnetol in 1,5 ccm 20-proc. Natronlauge werden 0,1 g Hydroxylaminchlorhydrat, in wenig Wasser gelöst, hinzugefügt. Die Lösung bleibt über Nacht bei Zimmertemperatur unter Wasserstoff stehen; man säuert am anderen Morgen mit verdünnter Essigsäure an und krystallisiert den Niederschlag aus 30-proc. Methanol um. Farblose Stäbchen, die zu gemsbartartigen Büscheln vereinigt sind und in Alkohol eine kornblumenblaue Färbung mit Eisenchlorid geben, vom Schmelzp. 155—156° (unter Zersetzung).

3,912 mg Subst. (bei 80° im Vakuum getrocknet; Abnahme 0,17 Proc.): 8,87 mg CO_2, 2,34 mg H_2O. — 3,823 mg Subst.: 0,198 ccm N_2 (24°, 718 mm).

$C_{13}H_{17}O_4N$ (251)	Ber.	C 62,29	H 6,77	N 5,58
	Gef.	„ 61,99	„ 6,68	„ 5,62.

Diacetyl-dihydrousnetol-oxim. 0,05 g Oxim werden mit 0,15 g Essigsäureanhydrid und 0,25 g Pyridin ½ Stunde unter Feuchtigkeitsausschluß am siedenden Wasserbad erhitzt. Beim Eingießen in verdünnte Salzsäure scheidet sich ein helles Harz ab, das nach einiger Zeit krystallisiert. Aus 50-proc. Methanol kurze farblose Prismen vom Schmelzp. 132—134°. Die Analyse ergibt das Vorliegen einer Diacetylverbindung.

3,613 mg Subst.: 8,08 mg CO_2, 2,05 mg H_2O.

$C_{11}H_{21}O_6N$ (335)	Ber.	C 60,90	H 6,27
	Gef.	„ 60,99	„ 6,35.

Der Abbau des Usnetols mit Alkali; 4,6-Dioxy-2,3,7-Trimethylcumaron (VII) (K. Heuck).

4 g Usnetol werden mit 10 g 50-proc. Kalilauge im Wasserstoffstrom erhitzt. Bei 185° beobachtet man plötzliches Aufschäumen; die Temperatur wird auf 205° gesteigert und 10 Minuten dort belassen. Dann kühlt man ab, säuert die Masse mit verdünnter Schwefelsäure an, saugt nach einiger Zeit die ausgeschiedenen grauen Flocken ab, und destilliert das Filtrat mit Wasserdampf. Eine Säure

Digitized by Google

geht über, das Destillat wird mit Natronlauge und Phenolphtalein als Indicator titriert, es ist genau 1 Mol einer flüchtigen Säure entstanden. Nach dem Einengen und Versetzen mit Silbernitrat werden die charakteristischen Krystalle des Silberacetats erhalten.

Die grauen Flocken werden nach dem Trocknen aus Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform umkrystallisiert. Große farblose Nadeln vom Schmelzp. 178° (unter Zersetzung; von 163° ab sintert die Substanz schon schwach und färbt sich langsam dunkler); Ausbeute 2,6 g an reiner Verbindung gleich 79 Proc. d. Th. Die Analysen ergeben die Formel $C_{11}H_{12}O_3$, die Substanz ist also durch Aufnahme von 1 H_2O und Abspaltung von 1 Essigsäure aus dem Usnetol entstanden.

4,008, 3,826 mg Subst. (bei 80° im Vakuum getrocknet; Abnahme 0,8 Proc.); 10,07, 9,60 mg CO_2, 2,27, 2,15 mg H_2O.

$C_{11}H_{12}O_3$ (192)	Ber. C 68,75	H 6,25
	Gef. „ 68,52, 68,43	„ 6,34, 6,14.

Die Verbindung löst sich leicht in Alkali, schlecht in Soda und gibt mit Eisenchlorid in Alkohol keine Färbung. Die alkalische Lösung färbt sich rasch tiefrot. Läßt man die Verbindung mit Eisessig längere Zeit stehen oder erhitzt die Lösung in Eisessig, so färbt sie sich tiefrot und beim Verdünnen mit Wasser fallen braune, amorphe Zersetzungsprodukte aus, die von 200° ab langsam verkohlen und bei 260° noch nicht geschmolzen sind. Permanganat zerstört die Verbindung $C_{11}H_{12}O_3$ völlig; mit Salpetersäure wurde als einziges Oxydationsprodukt Oxalsäure erhalten. Mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin und ätherischer Diazomethanlösung trat keine Reaktion ein. Ein Versuch, die Verbindung mit Platinkohle in Eisessig zu hydrieren, ergab unverändertes Ausgangsmaterial.

Acetylverbindung des Cumarons VII. 0,05 g der Verbindung $C_{11}H_{12}O_3$ werden mit 0,2 g Essigsäureanhydrid und 0,25 g Pyridin 1 Stunde am siedenden Wasserbad erhitzt. Beim Eingießen in verdünnte Salzsäure entsteht ein dicker Krystallbrei. Aus 50-proc. Essigsäure umkrystallisiert, schmilzt die Verbindung bei 148—149°. Die Analyse ergibt das Vorliegen einer Diacetylverbindung.

Digitized by Google

4,062 mg Subst. (bei 60° im Vakuum getrocknet; Abnahme 0,5 Proc.): 9,75 mg CO, 2,13 mg H_2O.

$C_{15}H_{16}O_5$ (276)	Ber. C 65,22	H 5,80
	Gef. „ 65,46	„ 5,87.

Benzoylverbindung des Cumarons VII. 0,05 g des Cumarons werden in wenig 4 n-Natronlauge nach Schotten-Baumann benzoyliert. Es scheidet sich ein gelbliches Harz ab, das ausgeäthert wird und nach dem Verdampfen des Äthers krystallin zurückbleibt. Aus Alkohol feine Knöpfe vom Schmelzp. 135—136°. Die Analyse ergibt das Vorliegen einer Dibenzoylverbindung.

3,499 mg Subst.: 9,64 mg CO_2, 1,70 mg H_2O.

$C_{25}H_{20}O_5$ (400)	Ber. C 75,00	H 5,00
	Gef. „ 75,14	„ 5,44.

Spaltung des Cumarons VII durch Ozon.

0,8 g der Verbindung $C_{11}H_{12}O_3$ werden in 50 ccm Essigester gelöst und mit sehr verdünntem Ozon[1]) so lange unter Eiskühlung behandelt, bis kein Ozon mehr absorbiert wird. Man dampft ein, und erhält nach dem Zersetzen mit Wasser in der Kälte 0,6 g eines dunklen Harzes, aus dem sich mit Ligroin 0,12 g eines krystallinen Produktes extrahieren lassen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus 20-proc. Essigsäure bildet das Produkt der Ozonspaltung lange Nadeln vom Schmelzp. 161—164°. Sie entsprechen der Zusammensetzung $C_{11}H_{12}O_5$, der Konstitution VIII und geben in Alkohol mit Eisenchlorid eine rubinrote Färbung.

5,165 mg Subst.: 11,145 mg CO_2, 2,63 mg H_2O.

$C_{11}H_{12}O_5$ (224)	Ber. C 58,93	H 5,36
	Gef. „ 58,89	„ 5,70.

Aus der Diacetylverbindung des Cumarons VII erhält man bei analoger Spaltung mit Ozon nach dem Zersetzen mit Wasser in guter Ausbeute ein helles Harz, das auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen war. Erhitzt

[1]) Wir verwandten 7-proc. Ozon, das nach Harries u. Haarmann [B. 48, 32 (1915)] zuerst eine Waschflasche mit 5 n-Natronlauge, dann mit konz. Schwefelsäure passieren mußte.

Digitized by Google

man es kurze Zeit mit Natronlauge und etwas Methanol, so wird es in Essigsäure und *Methylphloroglucin* (IX) gespalten, das bei 202—205° schmilzt und durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Fichtenspanreaktion sich identisch erweist mit einem aus Trinitrotoluol nach Weidel[1]) dargestellten Präparat.

Der Abbau des Usnetols mit Ozon (K. Heuck).

Usnetol, in der 20fachen Menge Chloroform oder Essigester gelöst, wird unter Eiskühlung mit verdünntem Ozon behandelt. Das Ozon wird zuerst völlig absorbiert. Nach etwa 1 Stunde (für 1 g Usnetol) ist die Lösung mit Ozon gesättigt. Während des Einleitens färbt sich die hellgelbe Usnetollösung zuerst dunkelrot und nimmt dann langsam ihre ursprüngliche Farbe wieder an. Man dampft das Lösungsmittel im Vakuum bei 30—40° ab und läßt das zurückbleibende Harz unter Wasser stehen, wobei es trüb und nach einigen Stunden fest wird. Nach dem Abgießen des Wassers wird die Substanz durch Anreiben mit wenig kaltem Methanol von rotbraunen, harzigen Verunreinigungen befreit, wobei ein weißes krystallines Pulver zurückbleibt, das aus Alkohol in farblosen Stäbchen vom Schmelzp. 172° krystallisiert. Ausbeute 15—20 Proc. des angewandten Usnetols; der Rest sind Schmieren, die nicht zur Krystallisation zu bringen sind. Das Spaltstück gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine rubinrote Färbung, löst sich mit gelber Farbe in Alkali, besitzt die Zusammensetzung $C_{13}H_{14}O_6$ und die Konstitution V.

4,435 mg Subst.: 9,54 mg CO_2, 2,21 mg H_2O.

$C_{13}H_{14}O_6$ (266) Ber. C 58,65 H 5,25
Gef. „ 58,67 „ 5,58.

Ein Versuch, ein Phenylhydrazon dieser Verbindung darzustellen, führte nur zu braunen amorphen Produkten, die nicht zur Krystallisation zu bringen waren.

Spaltung der Verbindung $C_{13}H_{14}O_6$ (V) mit Natronlauge. 0,1 g werden mit 7 ccm 4n-Natronlauge 10 Minuten lang

[1]) M. 19, 224 (1898).

Digitized by Google

im siedenden Wasserbade erhitzt. Die zuerst citronengelbe Lösung wird rasch farblos. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure wird die klare Lösung mit Äther extrahiert. Die nach Eisessig riechende Ätherlösung hinterläßt nach dem Verdampfen (zuletzt im Vakuumexsiccator über KOH) einen krystallinischen Rückstand (0,05 g), der sich im Hochvakuum bei 140—200° Badtemperatur sublimieren ließ (Schmelzpunkt des krystallisierten Sublimats 210—213°) und nach dem Umkrystallisieren aus Anisol bei 212—214° konstant schmilzt. Die Verbindung gibt in wäßriger Lösung mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung, die langsam in braunviolett übergeht und schließlich verblaßt. Ein mit konz. Salzsäure befeuchteter Fichtenspan wird durch die Dämpfe der Substanz kirschrot gefärbt.

Diese Eigenschaften, die Analyse, die die Zusammensetzung $C_7H_8O_3$ ergibt, und der Mischschmelzpunkt mit einem aus Trinitrotoluol nach Weidel[1]) dargestellten Vergleichspräparat, ergaben eindeutig, daß die Verbindung $C_7H_8O_3$ *Methylphloroglucin* ist. Es entsteht aus dem Ozonisierungsprodukt $C_{13}H_{14}O_6$ durch Aufnahme von 3 H_2O und Abspaltung von 3 Essigsäure[2]) in einer Ausbeute von 95 Proc. d. Th.

3,529 mg Subst.: 7,74 mg CO_2, 1,87 mg H_2O.

$C_7H_8O_3$ (140)	Ber.	C 60,00	H 5,71
	Gef.	„ 59,82	„ 5,93.

Spaltung der Verbindung $C_{13}H_{14}O_6$ (V) mit alkoholischer Salzsäure. 0,1 g der Verbindung $C_{13}H_{14}O_6$ werden mit 10 ccm 3-proc. methylalkoholischer Salzsäure $^1/_2$ Stunde am Wasserbad erhitzt. Das Methanol wird abdestilliert, der Rückstand, farblose Krystalle, schmilzt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus 80-proc. Methanol und län-

---

[1]) a. a. O.

[2]) Daß dabei 3 Äquivalente Säure abgespalten werden, wurde in einem eigenen Versuch durch Wasserdampfdestillation der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung und Titration des Destillats festgestellt.

Digitized by Google

gerem Stehen über Schwefelsäure scharf bei 168°. Die Analyse ergibt die Zusammensetzung $C_{11}H_{12}O_5$ (VI). Es ist also Essigsäure abgespalten worden. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rubinrot gefärbt.

4,570 mg Subst. (bei 40° im Vakuum getrocknet; Abnahme 3,4 Proc.): 9,820 mg CO_2, 2,28 mg H_2O.

$C_{11}H_{12}O_5$ (224)	Ber.	C 58,93	H 5,36
	Gef.	„ 58,60	„ 5,58.

Eine Verbindung der Formel $C_{12}H_{14}O_5$, die durch Abspaltung von Ameisensäure, oder eine Verbindung der Formel $C_{10}H_{10}O_5$, die durch Abspaltung von Propionsäure zustande kommen würde, verlangt 60,48 bzw. 57,12 Proc. C und 5,93 bzw. 4,81 Proc. H.

Der Abbau des Usnetolmethyläthers mit Ozon (K. Heuck).

Die Behandlung des Usnetolmethyläthers ist dieselbe, wie sie beim Usnetol beschrieben wurde. Die Zersetzung des Ozonids geschieht hier am besten durch Stehenlassen mit mäßig verdünntem Methanol. Man erhält dabei in einer Ausbeute von 30 Proc. d. Th. eine krystallisierte Verbindung, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol rein ist. Farblose Stäbchen vom Schmelzp. 124—126°, die mit Eisenchlorid in Alkohol eine rubinrote Färbung gaben. Die Verbindung löst sich in 2 n-Natronlauge viel schwerer als die entsprechende aus Usnetol erhältliche Substanz. Beim Erwärmen färbt sich die alkalische Lösung zuerst rot, dann dunkelgrün und schließlich braun. Aus der braunen Lösung lassen sich nach dem Ansäuern nur noch undefinierbare amorphe Produkte isolieren. Die Analyse ergibt die Zusammensetzung $C_{14}H_{16}O_7$.

4,755, 3,739 mg Subst. (bei 40° im Vakuum keine Abnahme): 9,860, 7,79 mg CO_2; 2,43, 1,89 mg H_2O.

$C_{14}H_{16}O_7$ (296)	Ber.	C 56,77	H 5,40
	Gef.	„ 56,91, 56,88	„ 5,75, 5,66.

Spaltung der Verbindung $C_{14}H_{16}O_7$ mit Zinkstaub und Alkali. 0,3 g werden unter Zusatz von 1 g Zinkstaub in 30-proc. Kalilauge gelöst. Die Mischung erwärmt sich dabei und nimmt eine rote Farbe an. Man steigert wäh-

Digitized by Google

rend $^1/_2$ Stunde die Temperatur langsam auf 90°, kühlt ab und filtriert in verdünnte Schwefelsäure hinein. Es fällt ein flockiger hellgelber Niederschlag aus, der abgesaugt wird. Aus der Mutterlauge wird durch Ausäthern ein braunes Harz (0,05 g) gewonnen, aus dem jedoch nicht Krystallisation zu erhalten war. Der Niederschlag wird aus 70-proc. Methanol umkrystallisiert; es kommen farblose, dünne, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzp. 97—99°, die der Zusammensetzung $C_{12}H_{14}O_5$ (XX) entsprechen und mit Eisenchlorid in Alkohol eine rote Färbung gaben.

3,150 mg Subst. (bei 40—50° im Vakuum getrocknet): 6,92 mg CO_2, 1,71 mg H_2O. — 4,906 mg Subst.: 4,69 mg AgJ (nach Zeisel-Pregl).

$C_{12}H_{14}O_5$ (238)	Ber. C 60,50	H 5,88	OCH_3 13,02
	Gef. „ 59,91	„ 6,08	„ 12,63.

Dampft man die Methanolmutterlauge ein, so krystallisiert ein zweiter Körper, der sich am besten durch fraktionierte Sublimation im Hochvakuum bei 130—160° reinigen ließ. Er stellt nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Methanol blaßgelbe Nadeln vom Schmelzp. 195—197° dar, und gibt in alkoholischer Lösung eine schwach blaugrüne Färbung mit Eisenchlorid. Er hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{12}O_4$ und entspricht der Formel XXI oder XXII.

4,356 mg Subst. (bei 50° im Vakuum konstant): 9,770 mg CO_2, 2,48 mg H_2O.

$C_{10}H_{12}O_4$ (196)	Ber. C 61,22	H 6,12
	Gef. „ 61,17	„ 6,37.

Digitized by Google

Katalytische Hydrierungen unter Druck bei Gegenwart von Nickelsalzen. XII. Alkylierte Anthrachinone;

von *Julius v. Braun*, *Otto Bayer* und *Louis Frederick Fieser*.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Frankfurt a. M.]

(Eingelaufen am 15. November 1927.)

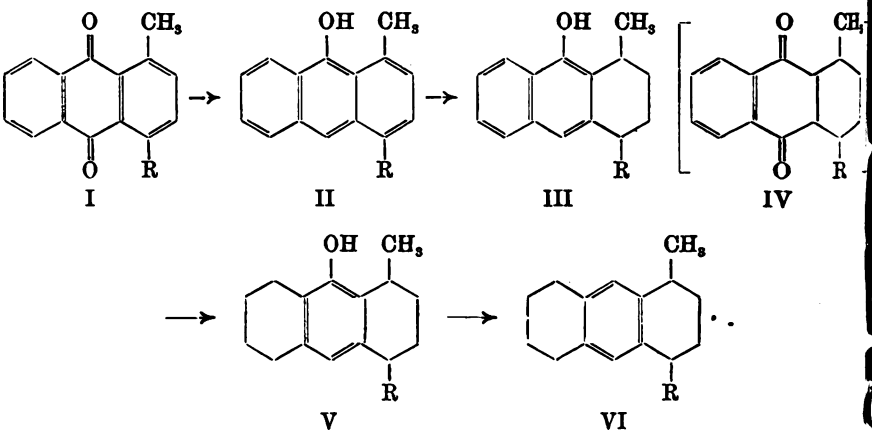
Bei der Untersuchung der katalytischen Hydrierung des Anthrachinons in Gegenwart von Nickelsalzen bei höherer Temperatur und unter erhöhtem Druck hatten wir gefunden[1]), daß die Wasserstoffaufnahme primär zum Anthranol führt (während bei tieferer Temperatur und geringem Druck, in Gegenwart von Platin, Anthrahydrochinon das primäre Reaktionsprodukt zu sein scheint[2]); der weitere Angriff des Wasserstoffs richtet sich in geringem Umfange auf den Mesokern des Anthranols unter Bildung von Anthracen und dessen von G. Schroeter[3]) untersuchten Reduktionsprodukten, in größerem Betrage erfaßt er aber erst den einen, dann den anderen Seitenkern unter Bildung von Tetra- bzw. Octohydroanthranol. — Wie sich die Verhältnisse bei alkylierten Anthrachinonen gestalten, ob sie gegenüber der Stammsubstanz eine Verschiebung zeigen würden, war im voraus schwer zu sagen; insbesondere ließen die in der Naphtalinreihe gesammelten Erfahrungen nicht voraussehen, ob ein alkylierter oder ein nicht alkylierter Seitenkern leichter dem Angriff des Wasserstoffs unterliegen, bzw. ob beide gleich leicht den Wasserstoff aufnehmen würden und weiterhin, ob bei Gegenwart von Seitenketten, namentlich von α-ständigen, auch der Mesokern in seiner Aufnahmefähigkeit für Wasserstoff eine Verschiedenheit gegenüber dem Anthrachinon zeigen würde.

Um diese Verhältnisse zu klären, zogen wir zunächst das *1-Methyl-* und das *1,4-Dimethylanthrachinon* (Ia und I)

[1]) B. 58, 2667 (1925). [2]) Skita, B. 58, 2685 (1925).
[3]) B. 57, 2003 (1924).

Digitized by Google

heran. Wenn sich auch die experimentellen Schwierigkeiten wegen der geringeren Krystallisationsfähigkeit der Reaktionsprodukte bedeutend größer als in der Anthrachinonreihe erwiesen, so gelang es uns doch, die uns interessierenden Fragen klar zu beantworten und den Reaktionsverlauf festzulegen. Besonders eindeutig war das beim 1,4-Dimethylanthrachinon der Fall.



(In I—VI R = CH_3, in Ia—VIa R = H.)

Das als primäres Produkt der Wasserstoffaufnahme entstehende, durch frühere Versuche von uns[1]) bereits bekannte Anthranol II[2]) gibt bei weiterer Zufuhr von etwa vier Atomen Wasserstoff ein einheitliches Tetrahydroprodukt von der Formel III, daneben in geringerer Menge die, wie im Versuchsteil genauer geschildert wird, ihm als Vorstufe entsprechende Dihydroverbindung, aber keinen Kohlenwasserstoff. Die Konstitution von III und somit die bevorzugte Aufnahme von H durch den dimethylierten Seitenkern wird dadurch bewiesen, daß das dem Tetrahydrodimethylanthranol entsprechende ebenfalls einheitliche Chinon IV zu Phtalsäure

[1]) B. 59, 914 (1926).

[2]) Der Einheitlichkeit halber nennen wir im folgenden alle Verbindungen dieser Oxydationsstufe „Anthranole", ohne die Frage zu berühren, ob in einem gegebenen Falle die Bezeichnung „Anthron" nicht etwa die zweckmäßigere wäre.

Digitized by Google

(und nicht zu Prehnitsäure) abgebaut wird. Erst wenn der dimethylierte Seitenkern mit H abgesättigt ist, führt die weitere Hydrierung zu der — gleichfalls einheitlichen — Verbindung V und schließlich zu VI.

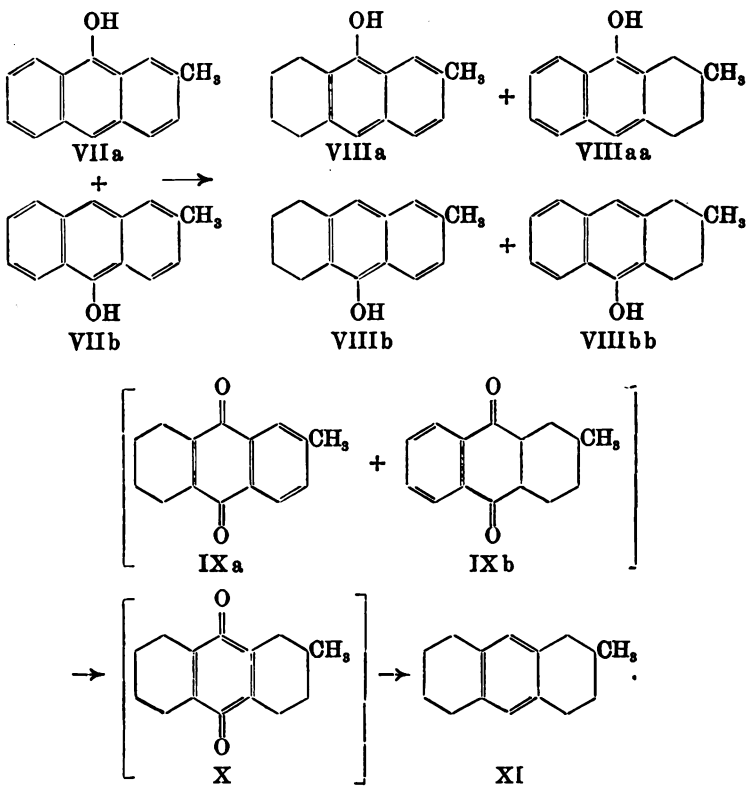
Beim α-Methylanthrachinon (Ia, R = H) haben wir kürzlich bereits gezeigt[1]), daß das aus ihm auf katalytischem Wege entstehende Anthranol, das einen einheitlichen Stoff darstellt, aller Wahrscheinlichkeit nach der Formel IIa entspricht. Das Tetrahydroprodukt dieses letzteren konnten wir leider nicht krystallisiert fassen und entscheiden, ob es einheitlich ist, oder aus zwei Isomeren besteht; da aber das ihm entsprechende Chinon IVa sich erstens als einheitlich erwies und zweitens zu Phtalsäure abgebaut werden konnte, so folgt auch für das Tetrahydroanthranol mit außerordentlich hohem Grad von Wahrscheinlichkeit die Formel IIIa. Auch hier wird der methylfreie Kern erst in der folgenden Reduktionsperiode unter Bildung von Va angegriffen; das Endprodukt ist dann VIa. Wie in der Dimethylreihe, so erscheint auch hier als Begleiter von IIIa kein Kohlenwasserstoff. Und da dessen Auftreten bei geringer Wasserstoffzufuhr ein Hinweis auf den primären Angriff des H auf den Mesokern in einem Anthranolkörper ist, so ergibt sich, daß dieser Angriff im Vergleich zum Anthranol selber durch die α-Alkylierung erschwert ist, daß die α-alkylierten Seitenkerne aber für den H-Eintritt gefügiger sind.

Ein davon verschiedenes, auf den ersten Blick kompliziertes, im wesentlichen aber ganz an die Verhältnisse beim Anthranol selber erinnerndes Bild ergab uns bei der weiteren Verfolgung des Gegenstandes die Untersuchung des *2-Methylanthrachinons.* Das Anthranol, das hier in zwei isomeren Formen (VIIa und VIIb) auftritt, nimmt den Wasserstoff augenscheinlich in beiden Kernen gleichzeitig auf, so daß man zu einem Gemisch von vier verschiedenen Tetrahydroverbindungen (VIIIa—VIIIbb) gelangt; das folgt daraus, daß bei der Oxydation kein einheitliches Chinon, sondern

[1]) B. 59, 914 (1926).

Digitized by Google

ein unscharf schmelzendes (aus IXa und IXb bestehendes) Gemisch gebildet wird; auch die Octohydroanthranolstufe erweist sich in Analogie zu VIIa und VIIb erwartungsgemäß als ein Gemisch und erst das Octohydro-chinon X tritt als einheitlicher Stoff auf.



Anders als in der α-alkylierten Reihe liegen die Verhältnisse hier auch insofern, als auf der Tetrahydroanthranolstufe bereits in erheblichem Umfange Kohlenwasserstoffe (β-Methylanthracen und seine Hydrierungsprodukte) auftreten, ein Zeichen dafür, daß in VIIa bzw. VIIb der Mesokern in bezug auf die Leichtigkeit, mit der er Wasserstoff aufnimmt, genau so wie im Anthranol mit den beiden Seitenkernen, die untereinander wiederum gleich sind, konkurriert.

Digitized by Google

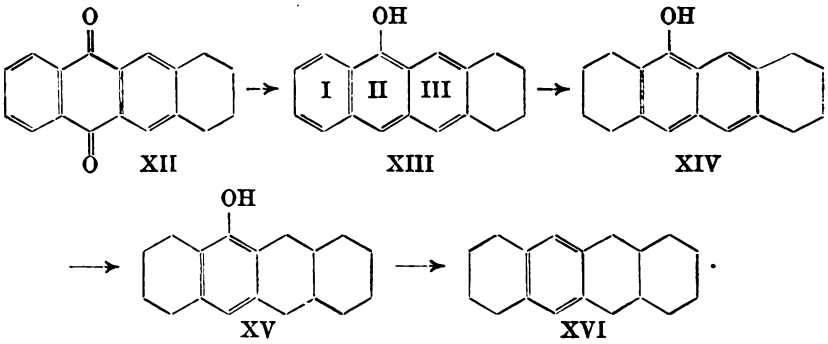
Man kann also zusammenfassend sagen, daß durch die β-Methylierung sich an dem Verhalten des Anthrachinons gegenüber Ni + H_2 prinzipiell nichts ändert, daß der Einfluß der β-ständigen Methylgruppe gegenüber dem Einfluß der α-ständigen verschwindend gering ist.

Ob zwischen der α- und β-Reihe derselbe Unterschied auch bei Gegenwart von höheren Alkylresten zutage treten wird, wird sich erst entscheiden lassen, wenn ein genügend leicht in größerer Menge in beiden Reihen zu beschaffendes reines Material zur Verfügung stehen wird. Wir haben bis dahin die Ausdehnung der vergleichenden Untersuchung nach dieser Richtung verschoben und nur noch im Anschluß an die drei Methylverbindungen ein etwas komplizierter gebautes Derivat der Anthrachinonreihe, das *2,3-Tetramethylenanthrachinon* oder Tetralanthrachinon (XII) auf sein Verhalten bei der katalytischen Hydrierung geprüft.

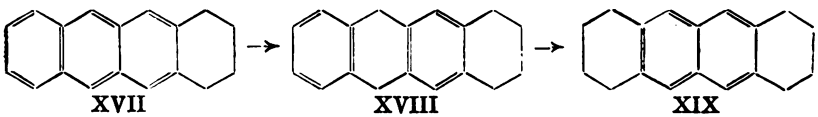
Es liefert in erster Phase, wie ganz sicher zu erwarten war, das einheitliche Anthranol XIII. Bei weiterer gemäßigter Wasserstoffzufuhr wird — ganz wie bei der 2-Methylverbindung — nicht allein dessen Tetrahydroderivat, sondern daneben auch, zum Zeichen eines auf den sauerstoffhaltigen Mesokern gerichteten Angriffs des Wasserstoffs, 2,3-Tetramethylenanthracen (Tetralanthracen) XVII gebildet. Das Tetrahydrotetralanthranol erweist sich im Gegensatz zu den Verbindungen VIIIa—bb in der 2-Methylreihe einheitlich und läßt sich auch zu einem einheitlichen Chinon oxydieren. Durch Abbau des letzteren konnten wir leider nicht entscheiden, ob in XIII Ring I oder III tetrahydriert worden ist, denn wir konnten aus dem Chinon weder Phtalsäure noch Pyromellitsäure rein fassen. Trotzdem glauben wir, daß die Formel XIV und die entsprechende für das Chinon die richtigeren sind, der Kern III also am wenigsten leicht Wasserstoff aufnimmt. Denn bei weiterer Wasserstoffzufuhr erscheint, bevor das Endglied XVI (dessen Struktur sich aus der Oxydation zu Pyromellitsäure ergibt) gebildet wird, in erheblicher Menge neben Octohydrotetralanthranol (XV) Tetrahydrotetralanthracen von der Formel XIX (die auch aus der Oxydation zu Pyromellitsäure

Digitized by Google

folgt). Es ist unwahrscheinlich, daß die mit XIV isomere Verbindung mit hydriertem Ring III (anstatt I), die ganz dem Typus des Tetrahydroanthranols und seiner Methylderivate III und IIIa entspricht, in großem Umfange OH auf reduktivem Wege abgibt, statt erst den aromatischen Seitenkern mit Wasserstoff abzusättigen; verständlich wird aber dieses Verhalten für eine Verbindung XIV mit ihrem in der Mitte des Moleküls festgeklemmten Kern III.



Zusammenfassend gewinnt man also den Eindruck, daß in XIII die Kerne I und II miteinander in bezug auf die Leichtigkeit des Angriffs durch Wasserstoff konkurrieren, Kern III dagegen, anders als im 2-Methylanthranol, infolge seiner Lage in erhöhtem Maße geschützt erscheint. Bestätigt wird dieser Befund durch das Verhalten des Tetralanthracens (XVII), das mit Natrium und Alkohol die Dihydroverbindung XVIII, mit katalytisch erregtem Wasserstoff nur ein einziges Tetrahydroderivat, die obenerwähnte Verbindung XIX liefert, die sich vermutlich, wie beim Tetrahydroanthracen[1]) über XVIII bildet.



Vergleicht man die Gesamtheit dieser Ergebnisse mit dem, was wir über die Wasserstoffaufnahme durch alkylierte Chinoline — deren Verhalten im Gegensatz zu dem alkylierter Naphtaline weitgehend ge-

[1]) Schroeter, a. a. O.

Digitized by Google

klärt ist[1]) — wissen, so fällt es auf, wieviel komplizierter die Verhältnisse beim Anthracenmolekül liegen: denn gegenüber der Verschiedenheit, wie sie sich zwischen II und IIa auf der einen, VII auf der anderen Seite, dann aber auch zwischen VII und XII zeigt, lautet bei Chinolinen die einfache Regel so, daß sowohl die N-haltige als auch die N-freie Hälfte des Moleküls *immer* durch Eintritt von Kohlenwasserstoffresten in ihrem Widerstand gegen die Aufnahme von Wasserstoff gestärkt werden, unabhängig von der Stellung dieser Reste im Molekül und unabhängig davon, ob es sich um offene Alkyl- oder cyclisch angegliederte Polymethylenreste handelt. Wie die Verhältnisse im Acridingebiet, das strukturell den Anthracenderivaten noch näher steht, liegen, wird erst ermittelt werden können, wenn wir über ein Versuchsmaterial von genügender Mannigfaltigkeit verfügen werden.

Beschreibung der Versuche.

1,4-Dimethylanthrachinon (I).

Wenn man dem in der $2\,^1/_2$fachen Menge Dekalin gelösten 1,4-Dimethylanthrachinon bei 180° genau 4 Atome Wasserstoff zuführt — es ist zweckmäßig, das Nickelsalz vorher zu metallischem Nickel im Autoklaven zu reduzieren —, so erhält man eine von einer Krystallmasse durchsetzte Flüssigkeit. Man setzt bis zur Lösung Aceton zu, filtriert vom Nickel, destilliert das Aceton und — unter Evakuieren — einen Teil des Dekalins ab und kann beim Abkühlen mit 75 Proc. der theoretischen Ausbeute fast reines *1,4-Dimethylanthranol*[2]) (II) vom Schmelzpunkt 113° fassen. Durch Eindunsten des Filtrats können weitere, etwas niedriger schmelzende, in geringem Maße verunreinigte Partien gewonnen werden, die aber mit Pikrinsäure keine Spur von Rotfärbung ergeben, demnach sicher weder Dimethylanthracen, noch eines seiner Tetrahydroprodukte als Beimengung enthalten. — Führt man 8 Atome H zu, so stellt der Autoklaveninhalt eine homogene Flüssigkeit dar. Man filtriert nach Zusatz von Äther von Nickel ab, destilliert den Äther und, da auch bei längerem Abkühlen keine Krystallisation eintritt, das Dekalin im Vakuum ab und setzt zu dem dicköligen noch warmen Rückstand heißen Petroläther zu; beim Erkalten scheidet sich in über 60 Proc. Ausbeute eine farblose, bei 70—80° schmelzende Masse (A) ab, das Filtrat liefert beim Konzentrieren in geringerer Menge (10 Proc.) eine Krystallisation vom Schmelzp. 90—100° (B), das letzte Filtrat krystallisiert, nachdem man den Inhalt im Vakuum überdestilliert hat (Siedep. 220—225°, 13 mm, rotes Öl, 20 Proc. des Aus-

[1]) J. v. Braun und Mitarbeiter, B. **55**, 3779 (1922); **56**, 1338, 1347 (1923); **57**, 382 (1924).

[2]) J. v. Braun und O. Bayer, B. **59**, 914 (1926).

Digitized by Google

gangsmaterials) beim Anreiben mit eiskaltem Petroläther und zeigt wiederum einen Schmelzpunkt um 70° (C).

A, B und C besitzen alle drei sehr annähernd die Zusammensetzung eines Tetrahydrodimethylanthranols, weisen aber einen etwas zu geringen Wasserstoffgehalt auf. Durch sehr mühsames Krystallisieren aus verdünntem Alkohol konnten wir etwas mehr als die Hälfte als einen leichter löslichen Teil (A′ = III) von der exakten Zusammensetzung $C_{16}H_{18}O$, den Rest, der geringere Löslichkeit zeigte (A″), als wasserstoffärmeren Teil von der angenäherten Zusammensetzung $C_{16}H_{16}O$ fassen.

A′ zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin, aus dem es sich in farblosen langen Nadeln abschied, den scharfen Schmelzp. 105—106°.

0,1876 g Subst.: 0,5824 CO_2, 0,1340 g H_2O.

$C_{16}H_{18}O$	Ber. C 84,92	H 8,01
	Gef. „ 84,70	„ 7,99.

Die Verbindung ist an der Luft beständiger als das Tetrahydroanthranol und färbt sich auch bei längerem Liegen nicht; in Alkali löst sie sich viel weniger leicht und zwar mit schwach gelber Farbe, aber ohne Fluorescenz; mit Diazoverbindungen kuppelt sie ziemlich leicht; die entstehenden Azofarbstoffe zeigen wie beim Tetrahydroanthranol keine sehr erfreulichen Krystallisationseigenschaften.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid erhält man ein nach der Behandlung mit Wasser langsam erstarrendes *Acetylderivat*, das einheitlich ist und aus Petroläther in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 66—67° krystallisiert.

0,1940 g Subst.: 0,5740 g CO_2, 0,1300 g H_2O.

$C_{18}H_{20}O_2$	Ber. C 80,56	H 7,52
	Gef. „ 80,72	„ 7,50.

Ebenso einheitlich erweist sich das zugehörige *Chinon*(IV), das wir durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig, Eingießen in kaltes Wasser und Umkrystallisieren des erst öligen, bald erstarrenden Niederschlags aus Alkohol in prachtvoll intensiv gelb gefärbten Nadeln vom Schmelzp. 75° erhielten.

Digitized by Google

0,1907 g Subst.: 0,5570 g CO_2, 0,1136 g H_2O.

$C_{16}H_{16}O_2$	Ber. C 79,99	H 6,72
	Gef. „ 79,68	„ 6,66.

Bei mehrtägigem Erwärmen des Chinons mit einer auf 8 C-Atome berechneten Menge Permanganat in schwach alkalischer Lösung, Zerstören des geringen Restes $KMnO_4$ mit SO_2, Eindampfen der mit HCl angesäuerten Lösung und Ausziehen des Rückstandes mit Aceton wurde eine krystallisierte Säure erhalten, die durch Schmelzpunkt und Analyse (Ber. C 57,84, H 3,64, Gef. C 57,61, H 3,89) als reine Phtalsäure erkannt wurde.

Während für A′ aus allen diesen Tatsachen mit Sicherheit die Konstitution eines im alkylierten Kern tetrahydrierten Dimethylanthranols (III) hervorgeht, sind wir bezüglich der Natur von A″ noch etwas im unklaren. Die Verbindung ist in Alkohol schwerer löslich als A′ und kann daraus recht scharf bei 112—114° schmelzend erhalten werden. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung weisen auf die Formel eines *Dihydrodimethylanthranols* $C_{16}H_{16}O$ hin.

0,1598 g Subst.: 0,5030 g CO_2, 0,0962 g H_2O.

$C_{16}H_{16}O$	Ber. C 85,63	H 7,03
	Gef. „ 85,87	„ 6,73.

20 g Benzol, 0,1840 g Substanz, $\Delta t = 0{,}22°$.

Mol.-Gew. $C_{16}H_{16}O$ Ber. 224 Gef. 210.

Von dem bei 134° schmelzenden und dabei Wasser abspaltenden Mesodihydroanthranol (J. v. Braun und O. Bayer, a. a. O.) ist sie aber verschieden; sie gibt mit CrO_3 in Eisessig fast quantitativ 1,4-Dimethylanthrachinon und zeigt, sowohl mit dem Anthranol, als auch mit A′ eine deutliche Schmelzpunktsdepression. Entweder liegt hier also eine — in Benzollösung der Mol.-Gewichtsbestimmung zufolge wieder dissociierende — Doppelverbindung aus Dimethylanthranol und A′, oder, was uns wahrscheinlicher erscheint, die Vorstufe von A′, ein im alkylierten Seitenkern *di*hydriertes Dimethylanthranol vor. Die restlose Klärung dieser Frage haben wir einstweilen noch verschoben; sicher scheint uns zu sein — und dieses Resultat war das für unsere Arbeitsrichtung zunächst Wichtige —, daß in A″ kein im methylfreien Kern anhydriertes Produkt vorlag; denn sonst hätte sich in A′ die zu III isomere Verbindung auch wiederfinden müssen.

Bei der Aufnahme von etwa 12 H durch das Dimethylanthrachinon (Temperatur 190—200°) ist der Autoklaveninhalt auch flüssig. Man verdünnt mit Äther, filtriert vom Nickel und destilliert im Vakuum, wobei unter 12 mm bei

Digitized by Google

190—205° alles als dickes, farbloses, langsam erstarrendes Öl übergeht. Man behandelt mit heißem Petroläther und läßt krystallisieren, wobei mit fast 40 Proc. Ausbeute sich das rein weiße *Octohydroanthranol* (V) abscheidet; durch vorsichtiges Eindunsten können noch fast 20 Proc. zur Abscheidung gebracht werden, während der Rest (D) nur als dickes Öl gefaßt werden kann.

Das *1,4-Dimethyloctohydroanthranol* schmilzt nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 83—84°.

0,1820 g Subst.: 0,5573 g CO_2, 0,1546 g H_2O.

$C_{16}H_{22}O$	Ber. C 83,54	H 9,62
	Gef. „ 83,50	„ 9,50.

Es ist in allen organischen Lösungsmitteln außer in kaltem Petroläther leicht löslich, löst sich sehr wenig in Alkali, liefert eine ölige Acetylverbindung, ein schlecht krystallisierendes Monobromderivat, kuppelt mit Diazoniumchlorid zu einem in ziegelroten Flocken vom Schmelzp. 95—100° zu fassenden Azofarbstoff (Ber. N 8,08, Gef. N 8,05) und gibt bei der Oxydation mit Chromsäure ein unansehnliches, schlecht krystallisierendes Chinon.

D stellt der Analyse zufolge das durch etwas Kohlenwasserstoff verunreinigte Octohydro-dimethylanthranol dar. Führt man ihm etwa 2 Atome Wasserstoff zu, so erhält man ein unter 12 mm bei 165—175° siedendes dickes farbloses Öl, das zum großen Teil erstarrt. Man preßt auf Ton und erhält, während etwas Öl (Dimethyloctohydroanthranol + H-reichere Kohlenwasserstoffe) in den Ton geht, das 1,4-Dimethyloctohydroanthracen (VI) in farblosen Nadeln. Es schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 90—92°.

0,1280 g Subst.: 0,4216 g CO_2, 0,1190 g H_2O.

$C_{16}H_{22}$	Ber. C 89,66	H 10,36
	Gef. „ 89,79	„ 10,40.

1-Methyl-anthrachinon (Ia).

Die katalytische Hydrierung von 1-Methylanthrachinon zum Methylanthranol mit Hilfe von 4 Atomen H ist von uns kürzlich (a. a. O.) beschrieben worden. — Führt man bei einer um 200° liegenden Temperatur in Gegenwart der $2^1/_2$ fachen Menge Dekalin 8 H zu, so stellt der Autoklaveninhalt eine homogene gelbe Flüssigkeit dar. Man filtriert nach Zusatz von Äther vom Nickel ab, destilliert Äther und Dekalin

Digitized by Google

ab und erhält ein dickes, gelblich-rotes Öl, aus dem zunächst durch Behandlung mit absolutem Alkohol in winziger Menge ein fester, bei 235° schmelzender offenbar dimolekularer Körper der Hydroanthranolreihe isoliert werden kann. Der Rest destilliert unter 14 mm bei 215 bis 235°, krystallisiert nicht, löst sich nur schwer in Alkali, gibt zum Zeichen der Abwesenheit von Methyl- oder Tetrahydro-methylanthracen keine Fällung oder Rotfärbung mit Pikrinsäure und besitzt eine Zusammensetzung, die zwischen der des Methylanthranols und eines Tetrahydromethylanthranols liegt.

Die Verhältnisse liegen also ähnlich, wie in der 1,4-Dimethylreihe, nur läßt sich hier wegen ungünstigerer Krystallisationsverhältnisse das Tetrahydroanthranol nicht fassen. Ebensowenig läßt sich sagen, ob das, was neben ihm vorhanden ist, Methylanthranol oder Dihydromethylanthranol ist. Das einzige, was keinem Zweifel unterliegt, das ist die Abwesenheit von im methylfreien Kern hydrierten Verbindungen. Das läßt sich aus dem Verhalten bei der Oxydation ableiten. Arbeitet man mit Chromsäure, so erhält man ein gelbes, bei 90—140° schmelzendes Chinongemisch, das durch Alkohol in das darin schwerer lösliche, bei 168° schmelzende *α-Methylanthrachinon* und ein leichter lösliches, tiefer gelb gefärbtes *Tetrahydro chinon* (IVa) vom Schmelzp. 107—109° zerlegt werden kann.

0,1223 g Subst.: 0,3583 g CO_2, 0,0643 g H_2O.

$C_{15}H_{14}O_2$	Ber. C 79,62	H 6,23
	Gef. „ 79,92	„ 5,90.

Oxydiert man dieses letztere mit $KMnO_4$, wie oben beschrieben, so kann man auch hier Phtalsäure fassen, was zur Formel IIIa für das Tetrahydro-anthranolprodukt führt.

Bei der Zufuhr von 12 H zum α-Methylanthrachinon erhält man ein Öl, von dem unter 13 mm etwa ein Drittel bei 180—200°, zwei Drittel bei 200—207° (Hauptmenge 202—203°) destillieren. Der höher siedende Teil, der bei −80° krystallisiert, sich aber noch weit unter 0° verflüssigt, besitzt die Zusammensetzung des Octohydromethylanthranols, dem aber noch eine kleine Menge der wasserstoffärmeren Produkte IIa oder IIIa beigemengt ist. Der niedriger siedende Vorlauf enthält zweifellos schon etwas Octohydromethylanthracen (VI a). Um dieses letztere zu fassen, führt man dem Gesamtprodukt der 12 H-Hydrierung noch einmal 2 H zu und erhält ein im wesentlichen um 170° (13 mm) siedendes Öl, das in Eis langsam krystallisiert. Das Feste zeigt nach gutem Abpressen auf Ton den Schmelzp. 50—65°, der durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol und schließlich aus Petroläther auf 64—66° steigt.

0,1360 g Subst.: 0,4467 g CO_2, 0,1248 g H_2O.

$C_{15}H_{20}$	Ber. C 89,92	H 10,08
	Gef. „ 89,62	„ 10,27.

Digitized by Google

2-Methyl-anthrachinon.

Mit Eisessig, Salzsäure und Zinn haben vor längerer Zeit schon[1]) Liebermann und Mamlock aus 2-Methylanthrachinon ein Methylanthranol vom Schmelzp. 80—84° erhalten, das sie für einheitlich und zwar für VIIa ansahen, weil es sich verschieden von der isomeren, synthetisch zugänglichen[2]) Verbindung VIIb erwies. Als wir bei unseren Versuchen dem 2-Methylanthrachinon 4 H, und zwar, wie bei den anderen Versuchen, in Dekalinlösung zuführten, erhielten wir nach Abtrennung des Nickels ein Öl, aus dem sich beim Abkühlen mit über 80 Proc. Ausbeute gelbe Nadeln vom Schmelzp. 70—76° abschieden, die leicht in warmem Alkohol und warmer Natronlauge löslich waren, die Zusammensetzung eines *β-Methylanthranols* besaßen

0,1432 g Subst.: 0,4525 g CO_2, 0,0773 g H_2O.

$C_{15}H_{12}O$	Ber. C 86,50	H 5,81
	Gef. „ 86,21	„ 6,04.

und ihren Schmelzpunkt auch bei mehrmaligem Umkrystallisieren nicht änderten. Mit dem nach Liebermann-Mamlock dargestellten Präparat, das den von den beiden Autoren angegebenen Schmelzpunkt besaß, vermischt, schmolz unsere Verbindung bei 73—80°. Wir halten beide Präparate für Gemische von VIIa und VIIb, wobei je nach der Darstellungsart der eine oder andere Bestandteil zu überwiegen scheint.

Führt man dem β-Methylanthrachinon 8 H zu und schüttelt den flüssigen Autoklaveninhalt nach der Abtrennung des Ni vielfach mit Alkali aus, so geht in das letztere ein phenolischer Bestandteil E über. Das in Alkali unlösliche Öl wurde im Vakuum von Dekalin befreit und lieferte beim Digerieren mit Alkohol in 10 Proc. Ausbeute farblose Blättchen, die nach dem Umlösen aus Benzol durch ihren Schmelzpunkt (202°) als *β-Methylanthracen* identifiziert werden konnten. Das Filtrat (15—20 Proc.) siedete nach der Befreiung vom Alkohol unter 14 mm bei 170—210°, erstarrte teilweise und erwies sich als Gemisch mehrerer H-reicher Verbindungen: der feste Teil (farblose Krystallmasse vom Schmelzp. 65—85°) konnte mit dem weiter beschriebenen Gemisch der zwei Octohydromethylanthranole identifiziert werden, der

[1]) B. 38, 1784 (1905). [2]) Limpricht, A. 314, 241 (1900).

Digitized by Google

flüssige stellte seiner Zusammensetzung nach Hydrierungsprodukte des 2-Methylanthracens dar.

Die gelbe, fluorescierende alkalische Lösung, welche E enthielt, gab beim Ansäuern einen gelblichen Niederschlag (fast 50 Proc.), der in Eis restlos erstarrte, sich unscharf zwischen 5 und 40° verflüssigte, in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich erwies und auch nach der Behandlung mit eiskaltem Petroläther den Schmelzpunkt nicht wesentlich änderte.

0,1422 g Subst.: 0,4404 g CO_2, 0,0931 g H_2O.

$C_{15}H_{16}O$	Ber. C	84,87	H 7,60
	Gef. „	84,48	„ 7,32.

Beim Acetylieren dieses *Tetrahydromethylanthranol*gemisches (VIIIa—VIIIbb) resultierte ein farbloses, schwach blau fluorescierendes Öl, das in Eiskochsalz erstarrte und dann den ganz unscharfen Verflüssigungspunkt − 5° bis + 20° zeigte. Die Oxydation mit Chromsäure lieferte nach dem Eingießen in Wasser eine teigige Masse, aus der durch Behandlung mit Alkohol zunächst in ganz geringer Menge das darin schwer lösliche *2-Methylanthrachinon*, $C_{15}H_{10}O_2$, gefaßt werden konnte. Aus der alkoholischen Lösung wurde durch vorsichtiges Ausspritzen mit Wasser ein H-reicheres Chinonprodukt isoliert, das unscharf bei 45° bis 70° schmolz, in Ligroin unlöslich war und keine saubere Zerlegung in Einzelindividuen zuließ.

0,1994 g Subst.: 0,5832 g CO_2, 0,1112 g H_2O.

$C_{15}H_{14}O_2$	Ber. C	79,61	H 6,24
	Gef. „	79,81	„ 6,24.

Die Zufuhr von 12 H zum 2-Methylanthrachinon liefert ein nach dem Verjagen des Dekalins flüssig bleibendes Öl, das unter 14 mm bei 170—207° destilliert, zum Teil in der Vorlage erstarrt und am besten durch fraktionierte Destillation in Einzelbestandteile zerlegt wird: man fängt zweckmäßig die Fraktion bis 190° (I) und über 190° (II) auf.

II, das der Hauptsache nach bei 200—202° siedet, und der Menge nach etwa $^2/_3$ des Gesamtdestillates beträgt, erstarrt nach dem Erkalten restlos, schmilzt von etwa 70—90°, ist farblos, in allen Lösungsmitteln leicht löslich, wird von Alkali nur wenig aufgenommen und besitzt 8 H-Atome mehr als das Methylanthranol.

0,1566 g Subst.: 0,4786 g CO_2, 0,1337 g H_2O.

$C_{15}H_{20}O$	Ber. C	83,21	H 9,33
	Gef. „	83,55	„ 9,55.

Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert es ein festes, gelbes, in Alkohol leicht lösliches Chinon (X), das aus 70-proc. Essigsäure in hellgelben, scharf bei 155° schmelzenden Nadeln herauskommt.[1])

[1]) Die Verbindung ist bereits von Skita [B. 58, 2696 (1925)] aus dem zugehörigen Hydrochinon durch Oxydation erhalten worden.

Digitized by Google

0,1395 g Subst.: 0,3961 g CO_2, 0,0986 g H_2O.

$C_{15}H_{18}O_2$	Ber. C 77,46	H 7,88
	Gef. „ 77,46	„ 7,91.

Die Fraktion I geht der Hauptsache nach bis 175°, einen aus den isomeren *Octohydromethylanthranolen* bestehenden Rückstand zurücklassend, über, und kann durch nochmalige Destillation als recht scharf unter 13 mm bei 163—165° siedendes, fast farbloses Öl gefaßt werden.

0,1257 g Subst.: 0,4126 g CO_2, 0,1118 g H_2O.

$C_{15}H_{20}$	Ber. C 89,91	H 10,09
	Gef. „ 89,55	„ 9,96.

$d_4^{18} = 0{,}9917$.

Man kann das hier vorliegende 2-Methyloctohydroanthracen auch quantitativ fassen, wenn man der Fraktion II 2 Atome Wasserstoff zuführt und natürlich ebenso, wenn man β-Methylanthracen Wasserstoff in einer 8 Atomen entsprechenden Menge aufnehmen läßt, was zwischen 160 und 180° schnell und glatt erfolgt.

2,3-Tetralanthrachinon (XII).

Das nach G. Schroeter[1]) leicht zu erhaltende 2,3-Tetralanthrachinon nimmt bei 180° mit großer Geschwindigkeit 4 Atome Wasserstoff auf. Das Reaktionsprodukt stellt eine im Dekalin eingebettete Krystallmasse dar; es wird mitsamt dem Nickel abgesaugt und mit heißem Benzol extrahiert, wobei es beim Erkalten in schwach gelben glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 142° herauskommt.

0,1437 g Subst.: 0,4588 g CO_2, 0,0823 g H_2O.

$C_{18}H_{16}O$	Ber. C 87,05	H 6,50
	Gef. „ 86,98	„ 6,40.

Das 2,3-Tetralanthranol (XIII) ist in heißem, nicht in kaltem Alkali löslich, löst sich schwer in Äther, leichter in Alkohol, und zwar mit gelber Farbe; schüttelt man die Lösung mit Luft, so wird sie unter Abscheidung des Tetralanthrachinons entfärbt.

Leicht kann man das Tetralanthranol auch fassen, wenn man das Chinon in der Siedehitze in Eisessig löst, die gleiche Gewichtsmenge Zink zusetzt, konz. Salzsäure in kleinen Portionen hinzufügt und kurze Zeit erhitzt. Nach dem Abgießen vom Zink setzt man Wasser bis zur Trübung zu und läßt erkalten, wobei das Anthranol quantitativ auskrystallisiert. Ebenso kann man vom Chinon zu dem

[1]) B. 54, 2242 (1921).

Digitized by Google

noch unbekannten 2,3-Tetralanthracen (XVII) gelangen, dessen Kenntnis uns für die im folgenden beschriebenen katalytischen Hydrierungsversuche wichtig war. Man behandelt das Chinon auf dem Wasserbade, unter Zusatz von etwas Kalilauge mit überschüssigem, wäßrigem Ammoniak und Zinkstaub, den man portionsweise hinzufügt, bis — nach etwa 20 Stunden — die Flüssigkeit vollkommen entfärbt ist, saugt den Zinkschlamm ab, extrahiert mit Benzol, destilliert das Benzol ab und verreibt den Rückstand mit Petroläther. Man erhält mit 80 Proc. Ausbeute ein nicht völlig scharf um 120° schmelzendes Produkt, das seiner Zusammensetzung und seinem Verhalten nach im wesentlichen als *Dihydrotetralanthranol* aufzufassen ist.

0,2042 g Subst.: 0,6432 g CO_2, 0,1322 g H_2O.

$C_{18}H_{18}O$	Ber.	C 86,31	H 7,25
	Gef.	„ 85,93	„ 7,25.

Erwärmt man es über den Schmelzpunkt, so tritt um 200° Wasserabspaltung ein. Die Schmelze wurde in heißem Toluol gelöst und schied beim Erkalten prächtige, gelbgrün gefärbte, stark fluoreszierende Blättchen des Tetralanthracens ab.

0,1388 g Subst.: 0,4735 g CO_2, 0,0860 H_2O.

$C_{18}H_{16}$	Ber.	C 93,05	H 6,95
	Gef.	„ 93,06	„ 6,93.

Der Kohlenwasserstoff ist in Alkohol auch in der Wärme schwer löslich, mäßig löslich in siedendem Benzol, so gut wie unlöslich in Äther und Petroläther. In Benzollösung tritt auf Zusatz von Pikrinsäure eine intensive blutrote Färbung auf, ein festes Pikrat konnten wir aber nicht isolieren. Reduziert man den Kohlenwasserstoff mit Natrium und Amylalkohol, von dem man der geringen Löslichkeit wegen fast die 100fache Menge verwenden muß, so werden, wie beim Anthracen, im mittleren aromatischen Kern zwei H-Atome aufgenommen. Das nach dem Entfernen des Amylalkohols mit Wasserdampf zurückbleibende Dihydrotetralanthracen (XVIII) ist farblos, schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 128°, zeigt mit Pikrinsäure keine Rotfärbung und wird mit Chromsäure mit Leichtigkeit von *Tetralanthrachinon* oxydiert.

0,1518 g Subst.: 0,5115 g CO_2, 0,1058 g H_2O.

$C_{18}H_{18}$	Ber.	C 92,25	H 7,75
	Gef.	„ 91,95	„ 7,80.[1])

[1]) Bei einem mit einer größeren Menge Tetralanthrachinon unternommenen Zn—NH_3-Reduktionsversuch konnten wir nach dem Erhitzen des Dihydroanthranols uus der Schmelze neben dem Tetralanthracen in geringer Menge eine um 2H ärmere Verbindung vom Schmelzp. 196° isolieren, die bei der Oxydation das reine

Digitized by Google

Führt man dem Tetralanthrachinon in Gegenwart der etwa gleichen Menge Dekalin bei 180—190° 8 Atome H zu — die Hydrierung verläuft sehr glatt und schnell — verdünnt den Autoklaveninhalt mit Äther, filtriert die Lösung vom Nickel ab und destilliert den Äther und einen Teil des Dekalins ab, so scheidet sich beim Abkühlen mit rund 60 Proc. Ausbeute eine fast farblose, bei 146—153° schmelzende Krystallmasse ab, die der Zusammensetzung nach *Tetrahydrotetralanthranol* (XIV) darstellt, das durch etwas Tetralanthranol verunreinigt ist. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man die Tetrahydroverbindung rein in Form langer, schwach gelber Nadeln, die bei 159° schmelzen und völlig einheitlich zu sein scheinen.

0,1075 g Subst.: 0,3361 g CO_2, 0,0783 g H_2O.

$C_{18}H_{20}O$	Ber.	C 85,66	H 7,99
	Gef.	„ 85,30	„ 8,15.

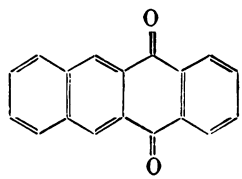
Die Verbindung löst sich in Alkali schwer, in Benzol und Alkohol leichter als das Tetralanthranol. Beim Umlösen aus Alkohol tritt unter Rosafärbung sehr leicht Oxydation zum entsprechenden *Chinon* ein. Quantitativ kann man das letztere mit Chromsäure–Eisessig erhalten. Es schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig, aus dem es in langen gelben Nadeln herauskommt, bei 264°.

0,1532 g Subst.: 0,4551 g CO_2, 0,0903 g H_2O.

$C_{18}H_{16}O_2$	Ber.	C 81,18	H 6,81
	Gef.	„ 81,04	„ 6,60.

Zur Konstitutionsfrage vgl. man S. 292.

Naphtacenchinon



lieferte. Auch Tetrahydroanthranol, das von Zn + NH_3 im wesentlichen unangegriffen bleibt, lieferte uns, als wir eine größere Menge der Reduktion unterwarfen, ein wenig Anthracen. Es kann also offenbar ein seitlich an ein aromatisches System angeschlossener hydroaromatischer Komplex vom Zinkstaub schon unter den genannten Bedingungen zum geringen Teil dehydriert werden.

Digitized by Google

Das Dekalinfiltrat vom Tetrahydrotetralanthranol lieferte nach dem Einengen und Behandlung mit Alkohol mit etwa 10 Proc. Ausbeute das bei 233° schmelzende *Tetralanthracen*, die letzte Mutterlauge ein wasserstoffreicheres, bei 120 bis 140° schmelzendes Produkt, in dem wir das vorhin erwähnte Dihydrotetralanthracen, ferner das unten beschriebene Octohydrotetralanthracen nachweisen konnten.

Bei einer Zufuhr von 13 H-Atomen erhielten wir nach der Abtrennung des Nickels eine Dekalinlösung, die auf Zusatz von reichlich Petroläther und nach längerem Stehen in der Kälte mit 30 Proc. Ausbeute einen krystallisierten, bei 116—123° schmelzenden Stoff (F) abschied; mit mehr Petroläther kam noch eine weitere, etwas tiefer (um 100°) schmelzende Menge davon heraus, das Filtrat hinterließ ein Öl, das im Vakuum (13 ccm) bei 215—230° destillierte und ziemlich vollständig erstarrte (G).

F wird durch Umlösen aus Ligroin auf den Schmelzp. 127°, dann 129—130° gebracht und besitzt eine dem *Octohydrotetralanthranol* (XV) nahe kommende Zusammensetzung ($C_{18}H_{24}O$ Ber. C 84,37, H 9,37; Gef. C 84,97, H 8,80), stellt aber augenscheinlich noch ein Gemisch dar: aus dem bei der Oxydation entstehenden, nicht ganz scharf schmelzenden Chinon konnten wir das obenerwähnte, bei 264° schmelzende Tetrahydrotetralanthrachinon isolieren. G liefert nach Abpressen auf Ton und mehrmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin, dann aus Alkohol als wesentlichen Bestandteil einen schneeweißen, bei 82—83° schmelzenden Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung eines *Octohydrotetralanthracens* (XVI)

0, 1117 g Subst.: 0,3680 g CO_2, 0,0995 g H_2O.

$C_{18}H_{24}$	Ber.	C 89,93	H 10,07
	Gef.	„ 89,87	„ 9,97.
	Mol.-Gew.	Ber. 240	Gef. 248.

Die Verbindung, die sich in Benzol und Äther spielend leicht löst, lieferte, als sie mit einer für 12 C-Atome berechneten Menge $KMnO_4$ erst in alkalischer, zum Schluß in saurer Lösung[1]) behandelt, die Lösung eingedampft und der Rückstand mit Aceton ausgezogen wurde, reine *Pyromellitsäure* vom Schmelzp. 275°, woraus sich für den Kohlenwasserstoff Formel XVI ergibt. Um zu entscheiden, ob als seine Vorstufe das Octohydrotetralanthranol oder das Tetrahydrotetralanthracen anzusehen sei, führten wir einen Hydrierungsversuch mit knapp 11 Atomen H aus: wir konnten in diesem Fall aus G, dessen Menge fast 40 Proc. betrug, durch Behandlung mit Alkohol in erheblicher Ausbeute einen schwer löslichen Kohlenwasserstoff fassen,

[1]) Vgl. J. v. Braun u. G. Lemke, B. 57, 681 (1924).

Digitized by Google

der nach mehrmaligem Umlösen bei 174° schmolz und sich als Tetrahydro-tetralanthracen (XIX) erwies.

0,1062 g Subst.: 0,3551 g CO_2, 0,0806 g H_2O.

$C_{18}H_{20}$	Ber.	C 91,47	H 8,53
	Gef.	„ 91,22	„ 8,49.

Es tritt in Benzollösung mit Pikrinsäure leicht zu einem sich in ziegelroten Nadeln abscheidenden Pikrat vom Schmelzp. 180° zusammen und wird mit Chromsäure glatt in das Chinon vom Schmelzp. 264° verwandelt. Mit Permanganat konnten wir endlich daraus ebenso wie aus dem Octohydrotetralanthranol *Pyromellitsäure* erhalten, was an sich sowohl aus XIX, als auch aus dem in Ring III hydrierten Isomeren möglich erscheint. Die Gegenwart der 2,3,6,7-Naphtalintetracarbonsäure, die den Ausschlag gegeben hätte, konnten wir leider nicht feststellen.

Bequemer als vom Tetralanthrachinon aus kann man zum Tetrahydro-tetralanthracen, welches im Sinne der wahrscheinlicheren Formel XIX als kondensiertes verdoppeltes Tetralin erscheint und ein dankbares Material für zahlreiche weitere Umformungen abgeben dürfte, vom Tetralanthracen aus gelangen. Wenn man ihm 4H zuführt, vom Nickel filtriert und das Dekalin im Vakuum entfernt, braucht man den Rückstand bloß in wenig Benzol zu lösen und mit Pikrinsäure zu versetzen, um ein Pikrat zu erhalten, das, mit NaOH zerlegt, in 50 Proc. Ausbeute analysenreinen Tetrahydrokohlenwasserstoff liefert. Die daneben entstehenden H-reicheren Stoffe und ebenso die Produkte der leicht durchzuführenden weiteren Wasserstoffzufuhr haben wir einstweilen nicht näher untersucht.

(Geschlossen den 20. Dezember 1927.)

Digitized by Google